

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 18. April 1936

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
J. JANICKIS und H. GUTMANAITE-Kaunas (Litauen): Über den Zustand selenigsaurer Salze des Natriums, Kaliums und Ammoniums in wäßriger Lösung. Mit 7 Figuren im Text. (9. Februar 1936.)	1
O. HÖNIGSCHMID und K. WINTERSBERGER-München: Revision des Atomgewichtes des Germaniums. II. Analyse des Germaniumtetrachlorids. Mit 1 Figur im Text. (19. Februar 1936.)	17
K. A. JENSEN und E. RANCKE-MADSEN-Kopenhagen: Komplexverbindungen der Semicarbazide. (19. Februar 1936.)	25
NIRMALENDUNATH RAY-Rajshahi (Bengal, India): Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. IV. Doppelsalze mit Rubidium- und Cäsiumfluoberyllaten. (25. Januar 1936.)	32
E. A. OSTROUMOW-Moskau (U.S.S.R.): Zur Frage nach der Zusammensetzung des Titannitrids. (18. Februar 1936.)	37
K. JELLINEK, W. WŁODARSKI und TH. ARCZYNSKI-Danzig: Über die heterogenen Gasgleichgewichte $\text{NaCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{HCl}$ bzw. $\text{KCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{HCl}$. Mit 1 Figur im Text. (5. März 1936.) . .	43
K. JELLINEK und H. SCHÜTZA-Danzig: Über das Gleichgewicht: $\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{Br}_2$, sowie das Gleichgewicht: $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$. Mit 2 Figuren im Text. (5. März 1936.) . . .	52
WERNER JELLINGHAUS-Essen: Die Kristallstruktur der Verbindung Fe_3Ti . (10. März 1936.)	62
MILDA PRYTZ und PAUL NAGEL-Oslo und Greifswald: Über amphotere Oxyhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen. 31. Mitteilung. Über die Hydrolyse und die Eigenschaften der Wismutperchlorate. Mit 2 Figuren im Text. (25. Februar 1936.)	65
B. A. NIKITIN-Leningrad: Das Radonhydrat. (7. März 1936.)	81
H. FUNK und M. DEMMEL-München: Über die Einwirkung von wasserfreiem Eisen-III-chlorid auf wasserfreie Essigsäure und Ameisensäure. (26. Februar 1936.)	94
NIRMALENDUNATH RAY-Rajshahi (Bengal, India): Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. V. Doppelsalze mit Thallofluoberyllat. (23. Februar 1936.)	103
H. BRINTZINGER und W. ECKARDT-Jena: Thiosulfatverbindungen. I. Mitteilung. (3. März 1936.)	107
G.-P. BAXTER (Vorsitzender), O. HÖNIGSCHMID und P. LEBEAU: Sechster Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. (18. März 1936.)	112

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- W. KLEMM und A. NEUBER: Magnetochemische Untersuchungen. XXII. Das magnetische Verhalten der Chromphenylverbindungen. (11. März 1936.)
- F. HEIN: Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von W. KLEMM und A. NEUBER. (11. März 1936.)
- H. E. v. GRONOW: Die Bestimmung der Temperatur des Dichtenmaximums von Gelen. (17. März 1936.)
- O. HÖNIGSCHMID und R. SCHLEE: Über das Atomgewicht des Cadmiums. (18. März 1936.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 227, Heft 1

18. April 1936

Über den Zustand selenigsaurer Salze des Natriums, Kaliums und Ammoniums in wäßriger Lösung

Von J. JANICKIS und H. GUTMANAITE

Mit 7 Figuren im Text

Die vor einigen Jahren von dem einen von uns ausgeführte systematische Untersuchung der Gleichgewichte selenigsaurer Alkalisalze mit ihren wäßrigen Lösungen¹⁾ hat als einen der wesentlichsten Unterschiede zwischen Salzen der selenigen und der schwefligen Säure die Tatsache ergeben, daß aus sauren Selenitlösungen, d. h. aus solchen, welche 2 Äquivalente Säure auf 1 Äquivalent Alkali enthalten, leicht wohldefinierte kristallisierte Salze vom Typus MHSeO_3 erhalten werden können, welche erst oberhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur in die Pyrosalze $\text{M}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ übergehen. Aus dem Verhalten der Biselenite, insbesondere angesichts ihrer großen Beständigkeit gegenüber wasserentziehenden Mitteln, konnte geschlossen werden, daß es sich hierbei nicht etwa um hydratisierte Pyroselenite $\text{M}_2\text{Se}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sondern um echte Biselenite von der Formel MHSeO_3 handelt.

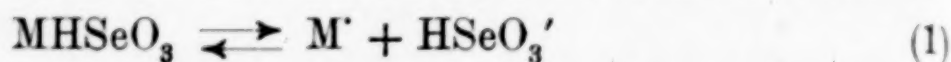
Untersuchungen ähnlicher Art an Salzen der schwefligen Säure ergaben dagegen, daß entsprechende Bisulfite in kristallisiertem Zustand überhaupt nicht erhältlich sind, d. h. daß aus sauren Sulfitlösungen stets nur Pyrosulfite $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kristallisieren²⁾. Als in dieser Hinsicht den schwefligsauren Salzen ähnlich erwies sich das saure Ammoniumsalz der selenigen Säure. Denn dieses konnte von dem einen von uns nur als Pyroselenit $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ bzw. als dessen Trihydrat erhalten werden, während für die Annahme der Existenz eines Ammoniumbiselenits als Bodenkörper seiner wäßrigen Lösung sich keinerlei Anhaltspunkte feststellen ließen³⁾.

¹⁾ J. JANICKIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 49.

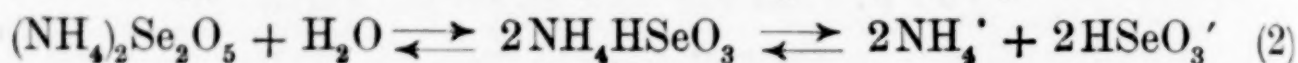
²⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 435.

³⁾ J. JANICKIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 89.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 227.

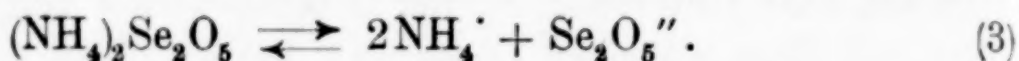
Dieser Tatbestand läßt nun erwarten, daß die Biselenite des Natriums und des Kaliums in wäßrigen Lösungen — abgesehen von großen Verdünnungen, bei welchen saure Anionen der selenigen Säure ihre H-Ionen in merklichem Maße abspalten können — sich als binäre Elektrolyte verhalten, also in erster Linie der Dissoziation nach



unterliegen werden. Das bereits erwähnte abweichende Verhalten des sauren Ammoniumselenits läßt dagegen die Frage offen, ob das Ammoniumpyroselenit in wäßriger Lösung sich weitgehend nach



hydratisiert und demzufolge als binärer Elektrolyt verhält, oder, zumal es erst aus Lösungen hoher Konzentration kristallisiert, darin nach



Anionen einer bisher nicht bekannten pyroselenigen Säure in nennenswerter Menge existieren. Im letzteren Falle wäre dieses Salz als ein ternärer Elektrolyt anzusehen. Da die Pyrosulfite, wie F. FOERSTER und Mitarbeiter in der bereits zitierten Arbeit dargetan haben, sich in ihren wäßrigen Lösungen so verhalten, als wären darin die in kristallisiertem Zustande nicht bekannten Bisulfite gelöst, erscheint die erste Möglichkeit von vornherein wahrscheinlicher als die zweite, die Frage läßt aber eine experimentelle Entscheidung erwünscht erscheinen.

Diese Entscheidung ist nun am ehesten aus der Untersuchung solcher Lösungen zu erwarten, aus denen das Ammoniumpyroselenit kristallisiert, also der gesättigten oder nahezu gesättigten. Obgleich der Molekularzustand in solchen bekanntlich so verwickelt ist, daß die üblichen Verfahren zu seiner Bestimmung hier versagen, hat die Erfahrung gelehrt, daß das Maß, in welchem stärkere Lösungen von Salzen von den Grenzesetzen abweichen, für die einzelnen Salztypen ein ähnliches ist und insbesondere von der Zahl der im Salz vereinigten Ionen und von deren Wertigkeit beeinflusst wird. Da es sich hier um die Frage handelt, ob das Ammoniumpyroselenit nach (2) oder nach (3) dissoziiert, also ein binärer oder ternärer Elektrolyt mit einwertigem bzw. zweiwertigem Anion vorliegt, so ist zu erwarten, daß durch Vergleich mit den Lösungen ähnlicher Salze dieser beiden Typen eine Entscheidung darüber sich wird erreichen lassen, welchem Salztyp das Verhalten aus $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ hergestellter Lösungen entspricht.

Wir haben daher die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Lösungen des Ammoniumpyroselenits und der Biselenite des Natriums

und des Kaliums bis zu ihren kryohydratischen Punkten verfolgt. Die letzteren Salze verhalten sich, wie unten ausführlicher darzutun sein wird, wie zu erwarten bei nicht zu großen Verdünnungen als ausgesprochene binäre Elektrolyte, mit welchen das Verhalten des fraglichen Ammoniumpyroselenits verglichen werden kann. Als zum Vergleich geeignete ternäre Elektrolyte erschienen uns die normalen Selenite, welche in gleicher Weise untersucht wurden. Diese Messungen lieferten auch die Eiskurven, die zur Vervollständigung der von dem einen von uns¹⁾ aufgestellten Löslichkeitsdiagramme dieser Salze erwünscht waren. Außerdem haben wir die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen dieser Salze im Konzentrationsgebiet von etwa 0,0002- bis 2-molar bei 25° C gemessen. Die Untersuchung wurde ferner in derselben Weise auch auf die für die selenige Säure charakteristischen Tetraselenite, die „übersauren“ Salze vom Typus $\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ausgedehnt, über deren Verhalten in wäßriger Lösung die bisherige Literatur überhaupt keine experimentell gestützten Angaben aufweist.

I. Experimenteller Teil

Zur Herstellung der zu untersuchenden Lösungen wurden, um unvermeidliche kleine Abweichungen vom erforderlichen Äquivalentverhältnis Base:Säure beim Neutralisieren der berechneten Mengen zu umgehen, grundsätzlich nur analysenreine kristallisierte Salze verwendet. Diese wurden in der von dem einen von uns in bereits zitierten Veröffentlichungen angegebenen Weise gewonnen und auf ihren Gehalt an SeO_2 und Base analysiert. Dabei haben wir, da die Salze ja sowieso in Wasser zu lösen waren, uns weniger darum bemüht, formelgerechte Hydrate darzustellen oder die Salze vollkommen von der anhaftenden Feuchtigkeit zu befreien, wie darauf Wert gelegt, ein innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse formelgerechtes Äquivalentverhältnis der beiden Komponenten zu erreichen. Auf die Wiedergabe der Analysenergebnisse glauben wir, um Platz zu sparen, verzichten zu können.

Die Gefrierpunktmessungen wurden im BECKMANN'schen Apparat nach der für ihre zuverlässige Durchführung und Auswertung üblichen Arbeitsweise durchgeführt²⁾. Nachdem durch einen Vorversuch die ungefähre Lage des gesuchten Gefrierpunktes ermittelt war, wurden für genaue Bestimmungen Unterkühlungen von höchstens 0,3° C be-

¹⁾ J. JANICKIS, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 49; **218** (1934), 89.

²⁾ OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 5. Aufl., Leipzig 1931.

nutzt, und die wahre Gefriertemperatur durch Extrapolation des nach der Impfung mit Eis eintretenden Temperaturganges auf den Augenblick der Impfung ermittelt. Mit jeder Lösung einer bestimmten Konzentration wurden in der Regel mehrere Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse, abgesehen von größeren Verdünnungen, bei welchen die Gefriertemperatur nur wenige Zehntelgrad unter dem Eispunkt liegt, sich als auf etwa 0,5% reproduzierbar erwiesen. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jedesmal mindestens 3 Messungen. Um die Konzentrationen sowohl in Gewichtsprozenten als auch in Molen pro Liter Lösung angeben zu können, wurden auch die spezifischen Gewichte sämtlicher Lösungen bestimmt.

Tabelle 1
Gefrierpunkte der Lösungen der normalen Selenite

Mol/Liter bei 20° C	g M_2SeO_3 in 100 g Lösung	Spez. Gew. d_{20}^0	g-Formelgewichte M_2SeO_3 in 1000 g $H_2O = n$	Gefrierpunkt in ° C = Δ	$i = \frac{\Delta}{1,86 n}$
Natriumselenit Na_2SeO_3					
0,05	0,860	1,0063	0,0501	— 0,250	2,68
0,1	1,706	1,0141	0,1003	— 0,468	2,51
0,2	3,361	1,0293	0,2011	— 0,890	2,38
0,5	8,05	1,075	0,506	— 2,075	2,21
1	15,06	1,149	1,025	— 4,095	2,15
2	26,79	1,292	2,115	— 8,885	2,26
ges. I ¹⁾	38,8	n. b.	3,665	— 20,5	3,01
ges. II ²⁾	41,6	n. b.	4,12	— 28,1	3,67
Kaliumselenit K_2SeO_3					
0,05	1,019	1,007	0,0502	— 0,262	2,81
0,1	2,021	1,015	0,1006	— 0,500	2,67
0,2	3,987	1,029	0,2024	— 0,970	2,58
0,5	9,54	1,075	0,514	— 2,375	2,48
1	17,87	1,148	1,060	— 5,03	2,55
2	32,01	1,282	2,294	— 13,0	3,05
3,194	45,13	1,452	4,01	— 23,6	3,16
gesätt.	58,0	n. b.	6,74	— 43,5	3,47
Ammoniumselenit $(NH_4)_2SeO_3$					
0,02	0,326	1,0002	0,0201	— 0,105	2,95
0,05	0,812	1,0036	0,0502	— 0,260	2,78
0,1	1,62	1,009	0,1007	— 0,470	2,51
0,2	3,20	1,019	0,2028	— 0,875	2,32
0,5	7,75	1,051	0,516	— 2,06	2,15
1	14,80	1,101	1,066	— 4,08	2,06
2	27,24	1,197	2,296	— 8,81	2,06
3,173	39,88	1,297	4,07	— 15,95	2,11
gesätt.	44,8	n. b.	4,98	— 21,9	2,36

¹⁾ Gesättigt mit $Na_2SeO_3 \cdot 8H_2O$ als Bodenkörper.

²⁾ Gesättigt mit $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ als Bodenkörper.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—3 zusammengestellt. Aus den Zahlen der Spalten 2 und 5 für die normalen Salze und die Tetraselenite bzw. 2 und 6 für die sauren Salze wurden Gefrierpunktskurven konstruiert, mit denen zusammen nun vollständige Löslichkeitsdiagramme sämtlicher Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze mit Ausnahme des sauren Kaliumselenits aufgestellt werden konnten (Fig. 1—4). Für das letztere kann dieses aus dem Grunde nicht in einwandfreier Form erfolgen, weil die direkte Bestimmung des kryohydratischen Punktes nicht gelingt¹⁾. Es wurde jedoch versucht, diesen durch Extrapolation aus der Löslichkeits- und der Gefrierpunktskurve wenigstens annähernd zu ermitteln. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, dürfte der kryohydratische Punkt von KHSeO_3 etwa zwischen -55 und -60°C liegen.

Tabelle 2
Gefrierpunkte der Lösungen der sauren Selenite

Mol/Liter bei 20° C	g $\text{M}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ in 100 g Lösung	Spez. Gew. d_{20}^0	g-Formelgewichte in 1000 g H_2O		Gefrier- punkt in ° C = Δ	Δ $i = \frac{\Delta}{1,86 n_1}$	Δ $i = \frac{\Delta}{1,86 n}$
			für $\text{M}_2\text{Se}_2\text{O}_5 = n_1$	für $\text{MHSeO}_3 = n$			
Natriumbiselenit NaHSeO_3							
0,04	0,5665	1,003	0,0201	0,0401	— 0,157	4,21	2,10
0,1	1,406	1,010	0,0502	0,1005	— 0,360	3,85	1,93
0,2	2,787	1,019	0,1010	0,2023	— 0,697	3,71	1,85
0,4	5,44	1,044	0,2025	0,4066	— 1,34	3,56	1,77
1	12,77	1,112	0,5154	1,041	— 3,15	3,29	1,63
2	23,24	1,222	1,066	2,173	— 6,11	3,08	1,51
gesätt.	31,66	n. b.	1,631	3,361	— 9,3	3,07	1,49
Kaliumbiselenit KHSeO_3							
0,04	0,630	1,003	0,0201	0,04015	— 0,166	4,45	2,22
0,1	1,565	1,010	0,0503	0,1007	— 0,365	3,90	1,95
0,2	3,09	1,023	0,1009	0,2022	— 0,694	3,70	1,85
0,4	6,04	1,047	0,2033	0,4081	— 1,342	3,55	1,77
1	14,12	1,119	0,5202	1,050	— 3,17	3,28	1,62
2	25,55	1,237	1,086	2,215	— 6,285	3,11	1,53
4	43,13	1,466	2,399	5,015	— 14,3	3,21	1,53
5,34	52,55	1,6055	3,504	7,48	— 22,7	3,48	1,63
Ammoniumpyroselenit $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$							
0,02	0,547	1,002	0,0201	0,04015	— 0,148	3,96	1,98
0,05	1,36	1,0075	0,0503	0,1007	— 0,373	3,98	1,99
0,1	2,69	1,019	0,1009	0,2021	— 0,697	3,71	1,85
0,2	5,29	1,035	0,204	0,410	— 1,365	3,60	1,79
0,5	12,57	1,090	0,525	1,059	— 3,18	3,26	1,61
1,004	23,35	1,178	1,112	2,269	— 6,23	3,01	1,48
2,008	40,7	1,351	2,504	5,244	— 13,0	2,79	1,33
gesätt.	49,0	n. b.	3,507	7,49	— 16,9	2,59	1,21

¹⁾ J. JANICKIS, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 69.

Tabelle 3

Gefrierpunkte der Lösungen der Tetraselenite

Mol/Liter bei 20° C	g Salz in 100 g Lösung	Spez. Gew. d_{40}^0	g-Formelgewichte in 1000 g H ₂ O = n	Gefrierpunkt in ° C = Δ	$i = \frac{\Delta}{1,86 n}$
------------------------	---------------------------	--------------------------	----------------------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------

Natriumtetraselenit $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$

0,02	0,560	1,003	0,0201	− 0,132	3,54
0,05	1,388	1,008	0,0503	− 0,282	3,01
0,1	2,751	1,018	0,1010	− 0,558	2,97
0,2	5,40	1,038	0,2037	− 1,035	2,73
0,5	12,76	1,0975	0,522	− 2,375	2,45
1	23,43	1,195	1,093	− 4,38	2,16
gesätt.	36,5	n. b.	2,053	− 7,5	1,96
2 (übersätt.)	40,3	1,388	2,415	− 8,4	1,87

Kaliumtetraselenit $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$

0,02	0,590	1,003	0,0201	− 0,128	3,43
0,05	1,467	1,009	0,0503	− 0,288	3,08
0,1	2,905	1,019	0,1011	− 0,544	2,89
0,2	5,69	1,040	0,2039	− 1,027	2,71
0,5	13,43	1,102	0,524	− 2,302	2,36
1	24,62	1,202	1,103	− 4,10	2,00
2	42,3	1,399	2,478	− 7,42	1,61
gesätt.	46,0	n. b.	2,88	− 8,0	1,49

Ammoniumtetraselenit $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3(\text{SeO}_3)_2$

0,02	0,549	1,002	0,0201	− 0,147	3,94
0,05	1,365	1,0075	0,0503	− 0,335	3,58
0,1	2,71	1,0165	0,1011	− 0,595	3,16
0,2	5,32	1,034	0,2043	− 1,055	2,78
0,5	12,94	1,063	0,540	− 2,435	2,42
1	24,73	1,174	1,112	− 4,385	2,12
2	40,89	1,345	2,516	− 8,06	1,72
3	54,60	1,511	4,37	− 12,85	1,58
gesätt.	60,08	n. b.	5,46	− 14,8	1,46

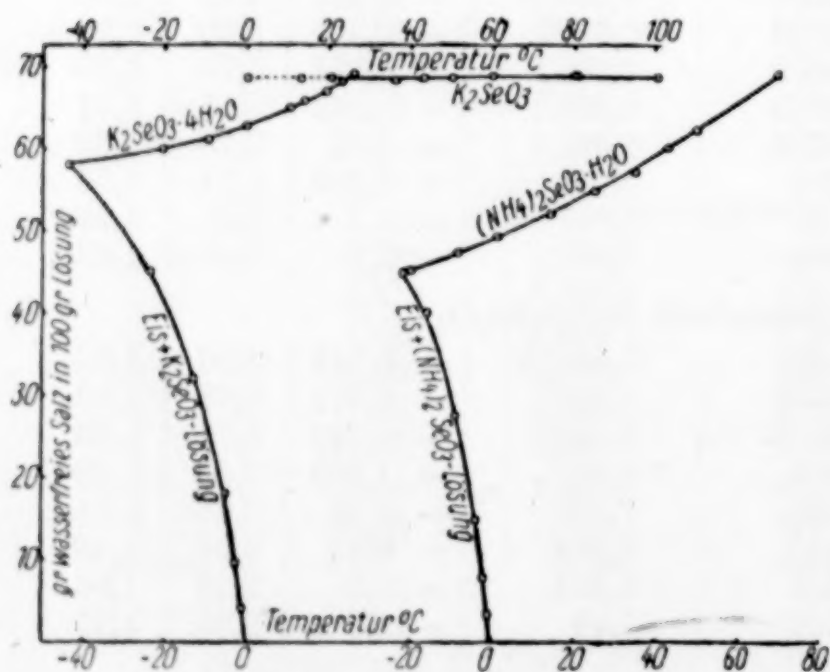


Fig. 1

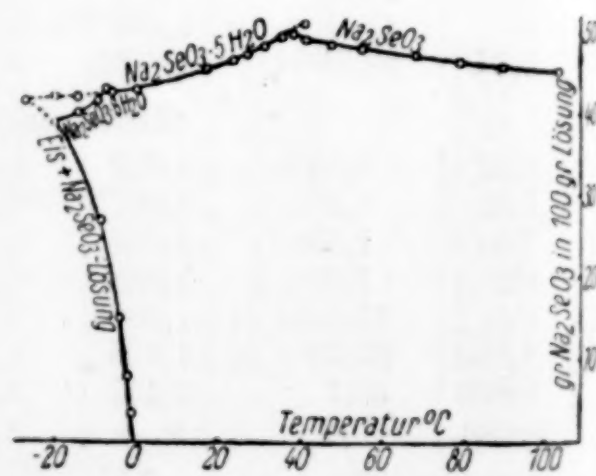


Fig. 2

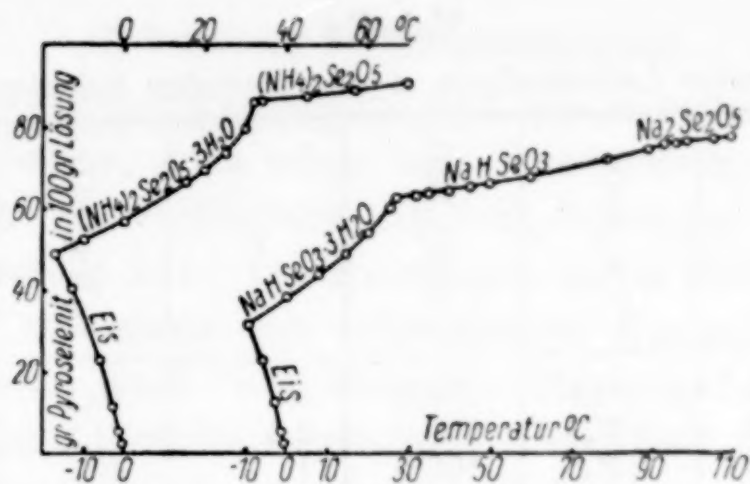


Fig. 3

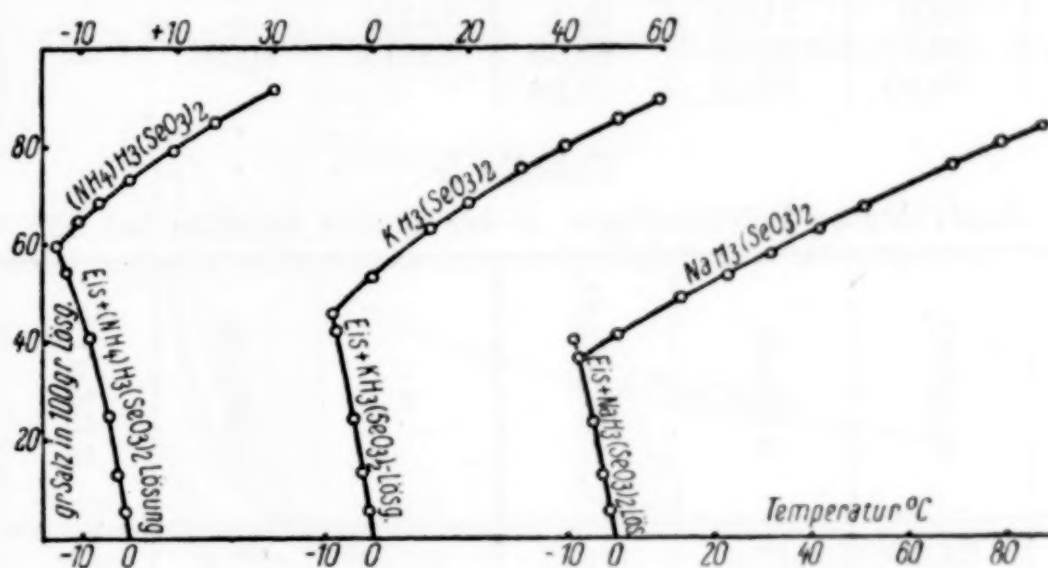


Fig. 4

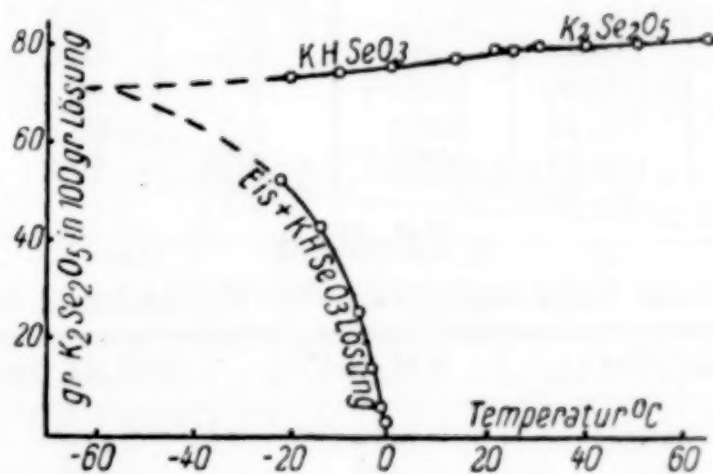


Fig. 5

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ in der schon vielfach benutzten Anordnung, der WHEATSTONE'schen Brückenschaltung mit Telefon und einem Röhrenverstärker ausgeführt. Das Leitvermögen des bei der Herstellung der hier verwendeten Lösungen benutzten Leitfähigkeitswassers ist durch besondere Versuche ermittelt und bei der Berechnung der Äquivalentleitfähigkeiten selbstverständlich berücksichtigt worden. Die letzteren sind in den Tabellen 4—6 nach Salztypen zusammengestellt.

Tabelle 4

Äquivalentes Leitvermögen Λ der normalen Selenite bei 25°

v	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SeO}_3$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SeO}_3$	$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$	v	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SeO}_3$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SeO}_3$	$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$
2500	106,2	134,8	104,0	5	70,1	92,85	74,05
1000	105,9	130,4	101,0	2,5	61,1	85,85	66,8
500	105,3	128,5	100,0	1	49,0	75,3	56,4
250	102,2	125,6	98,3	0,5	36,2	61,0	44,9
100	96,9	121,1	94,2	0,25	21,9	45,9	33,0
50	92,0	112,5	91,1	0,1576	—	—	21,65
25	82,75	105,2	86,55	0,1515	10,56	—	—
10	75,95	101,4	79,85				

Tabelle 5

Äquivalentes Leitvermögen Λ der sauren Selenite bei 25°

v	NaHSeO_3	KHSeO_3	$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$	v	NaHSeO_3	KHSeO_3	$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$
5000	94,2	117,6	116,0	25	77,1	101,8	98,2
2500	91,0	115,8	115,2	20	75,7 ¹⁾	100,3 ¹⁾	96,5 ¹⁾
1000	89,3	113,8	112,8	10	72,1	94,35	90,9
500	87,9	111,8	111,6	5	66,9	89,2	83,6
250	86,3	110,2	110,0	2,5	60,0	82,6	76,6
200	85,7 ¹⁾	109,6 ¹⁾	109,2 ¹⁾	1	48,1	70,45	64,1
100	84,0	107,45	106,0	0,5	35,8	58,0	51,2
50	81,0	103,65	102,5	0,25	20,3	32,1	28,3

Tabelle 6

Molekulares Leitvermögen Λ der Tetraselenite bei 25°

v	$\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$	$\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_3(\text{SeO}_3)_2$	H_2SeO_3 ²⁾
5000	395	419	418	
2000	360	385	389	322
1000	315	338	341	279
500	261	285	285	238
200	194,5	216	220	182
100	154,5	181,5	179,2	145
50	124,9	146,8	148,2	113
20	98,2	120,6	121,3	81
10	85,1	107,0	106,9	63
5	74,3	96,1	94,4	48
2	61,65	81,85	81,3	34,6
1	51,4	70,4	69,4	
0,5	38,5	54,3	54,6	

¹⁾ Interpoliert.²⁾ Vgl. weiter unten, S. 14.

II. Erörterung der Versuchsergebnisse

Daß die normalen Alkaliselenite sich, wie zu erwarten, als ternäre Elektrolyte verhalten, geht schon aus Untersuchungen von CORNEC hervor, welcher an verdünnten Na_2SeO_3 -Lösungen Gefrierpunktmessungen angestellt hat. Die Messungen dieses Forschers beziehen sich allerdings auf einen nur sehr kleinen Konzentrationsbereich. Das letztere wäre auch von CORNEC's Messungen an NaHSeO_3 -Lösungen zu sagen, welche zeigen, daß dieses Salz sich in 0,04 bis 0,5 molaren Lösungen als ein binärer Elektrolyt verhält¹⁾.

Zur bequemerer Auswertung der Gefrierpunktmessungen haben wir den VAN'T HOFF'schen Faktor i berechnet, also eine Zahl, die

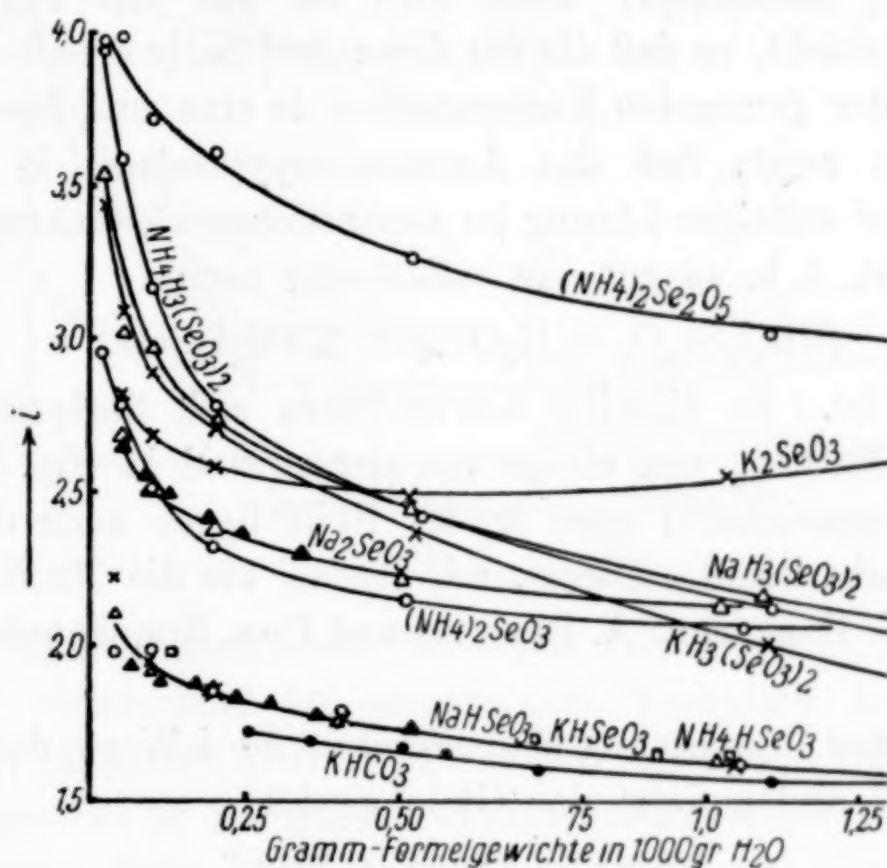


Fig. 6

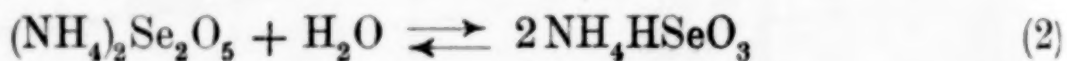
angibt, daß sich das gelöste Salz in der Lösung osmotisch so verhält, als ob auf ein Formelgewicht von ihm i freie Molekeln bzw. Ionen den osmotischen Druck der Lösung ausübten. Die Beziehung von i zur Konzentration der Lösungen ist in Fig. 6 und 7 graphisch dargestellt. In Fig. 6 sind auch i -Werte mit eingezeichnet, welche aus CORNEC's Messungen berechnet sind (schwarze Dreiecke). Wie man sieht, fügen sich diese gut in die Kurven ein und stehen demnach mit unseren Ergebnissen in guter Übereinstimmung.

Die i -Werte sämtlicher dreier normaler Selenite konvergieren, wie man erkennt, bei steigender Verdünnung gegen den Betrag 3

¹⁾ E. CORNEC, Ann. chim. phys. [8] 30 (1913), 126.

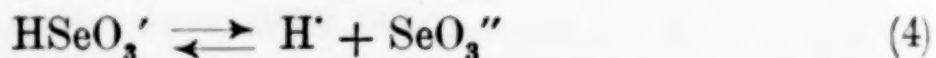
und entsprechen demnach den für ternäre Salze zu erwartenden Zahlen. Ähnliche Kurven ergeben auch die aus der Literatur zu entnehmenden Zahlen für entsprechende Sulfite, Karbonate und Sulfate, die lediglich mit Rücksicht auf die Deutlichkeit der Zeichnung in diese nicht aufgenommen sind.

Weit ab von diesen liegt aber die Kurve des Ammoniumpyroselenits (Fig. 6), wenn man die der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ entsprechenden Mengen zur Berechnung der i -Werte benutzt. Dieses Salz verhält sich also, wenigstens in nicht zu konzentrierten Lösungen, nicht wie ein ternärer Elektrolyt. Dagegen fallen seine i -Werte im Konzentrationsgebiet bis über 1-molar fast völlig mit denen von NaHSeO_3 und KHSeO_3 zusammen, wenn man sie auf das Formelgewicht NH_4HSeO_3 bezieht, so daß die für diese drei Salze erhaltenen Zahlen sich bis zu der genannten Konzentration in eine und dieselbe Kurve fügen. Dies zeigt, daß das Ammoniumpyroselenit in nicht sehr konzentrierter wäßriger Lösung im wesentlichen als binärer Elektrolyt vorhanden ist, d. h. so gut wie vollständig nach



hydratisiert ist. In dieselbe Kurve fügen sich übrigens auch die Zahlen für NaHSO_3 ein, einige von denen sind in Fig. 5 als Vierecke mit eingezeichnet; ganz in der Nähe liegen auch die i -Werte von Kaliumbikarbonat. Diese sind, ebenso wie die für NaHSO_3 der Arbeit von F. FOERSTER, A. BROSCHE und CHR. NORBERG-SCHULZ entnommen¹⁾.

Bei großer Verdünnung überschreiten die i -Werte der Biselenite den Betrag 2, indem jetzt das Gleichgewicht



merklich wird und durch Spaltung von HSeO_3' die Ionenzahl vermehrt. Daß hier die für die einzelnen Salze erhaltenen Zahlen nicht so gut übereinstimmen, dürfte wohl zum großen Teil an der geringeren Genauigkeit der Bestimmung sehr kleiner Gefrierpunktsniedrigungen liegen.

Verfolgt man die i -Werte der Biselenite in das Gebiet der großen Konzentrationen hinein (Fig. 7), so sieht man, daß die Kurve für das Ammoniumsalz, welche bei der Konzentration in der Nähe von 2-m sich von der für NaHSeO_3 und KHSeO_3 bereits deutlich getrennt hat, sich von dieser immer weiter entfernt, so daß der

¹⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 492.

kryohydratische Punkt für NH_4HSeO_3 , $i = 1,2$ ergibt, während für KHSeO_3 bei derselben Konzentration $i = 1,6$ ist. Gleichzeitig sinkt die Kurve des Ammoniumpyroselenits in der Nähe des kryohydratischen Punktes sehr rasch bis zu i -Werten herunter, welche von den i -Werten ternärer Salze nicht allzuweit entfernt sind, während die entsprechende Kurve für das Kaliumbiselenit — nach den der Formel $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ entsprechenden Mengen berechnet — allmählich nach oben abbiegt und nach wie vor außerhalb des für ternäre

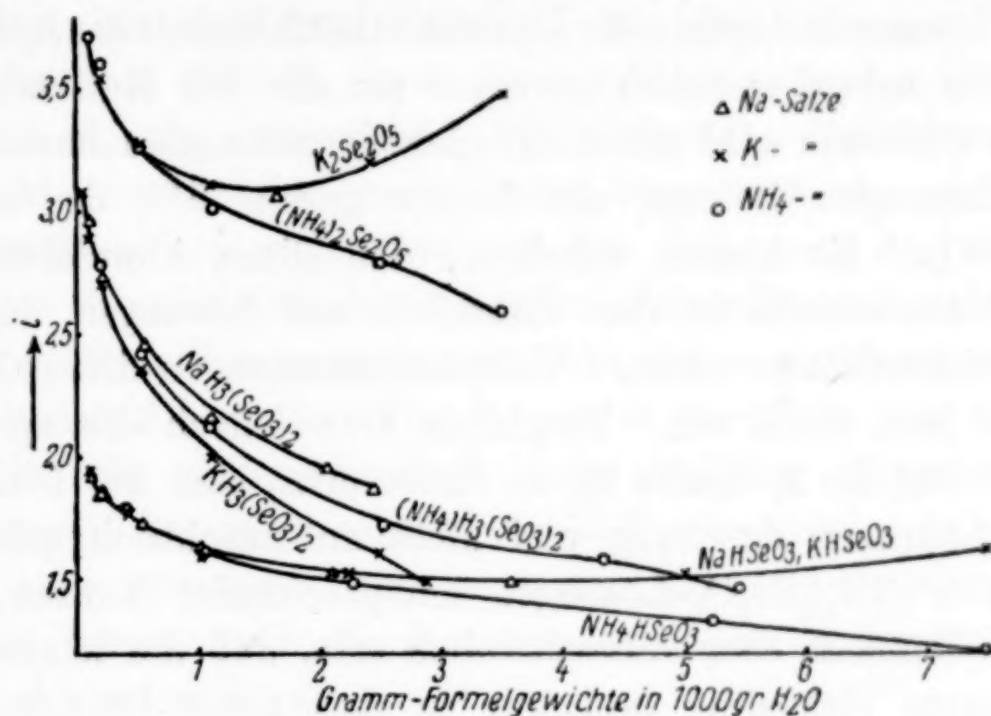
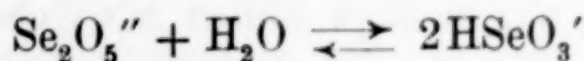


Fig. 7

Elektrolyte charakteristischen Bereiches von $3 > i > 2$ verbleibt¹⁾.

Dieser Unterschied im osmotischen Verhalten konzentrierter $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ - gegenüber KHSeO_3 -Lösungen legt den Schluß nahe, daß das Gleichgewicht (2) bei großen Konzentrationen nicht mehr völlig auf der rechten Seite liegt, wodurch die Tatsache ihre Erklärung findet, daß aus gesättigten 1 Äquivalent NH_3 auf 1 Mol H_2SeO_3 enthaltenden Lösungen nicht das Biselenit NH_4HSeO_3 , sondern das Pyroselenit $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ bzw. dessen Hydrat kristallisiert. Bei den Biseleniten des Natriums und des Kaliums scheint dagegen eine Dehydratisierung des HSeO_3' -Ions im Sinne einer Linksverschiebung des Gleichgewichts



bei niederen Temperaturen überhaupt nicht zu erfolgen, so daß kristallisierte Salze NaHSeO_3 und KHSeO_3 ohne weiteres als stabile Bodenkörper ihrer wäßrigen Lösungen auftreten können.

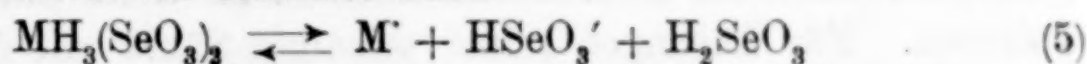
¹⁾ Eine entsprechende Kurve für das Natriumsalz läßt sich nicht so weit verfolgen, da das NaHSeO_3 nicht genügend leicht löslich ist.

Es ist bemerkenswert, daß auch der Gang des äquivalenten elektrischen Leitvermögens dieser Salze zugunsten dieser Auffassung zu sprechen scheint. Das äquivalente Leitvermögen des Natriumbiselenits unterscheidet sich von dem des KHSeO_3 im ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet lediglich um die Differenz der Beweglichkeiten ihrer Kationen¹⁾. Die Λ -Werte für $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ ($\sim \text{NH}_4\text{HSeO}_3$) und für KHSeO_3 fallen bei größeren Verdünnungen entsprechend der fast gleichen Beweglichkeit der NH_4^+ - und K^+ -Ionen nahezu zusammen. In 0,04 n-Lösung ist dagegen die Äquivalentleitfähigkeit des Ammoniumpyroselenits schon merklich geringer als die des Kaliumbiselenits, und diese Differenz wird mit steigender Konzentration immer größer; für 2 n-Lösungen beträgt sie bereits gegen 15% des Λ -Wertes für KHSeO_3 . Es könnte scheinen, daß diese Abweichungen auf etwaige Unterschiede in der Viskosität von Lösungen der beiden Salze zurückzuführen wären. Viskositätsmessungen dieser Lösungen liegen bis jetzt nicht vor. Vergleicht man jedoch die spezifischen Gewichte (Tabelle 2, Spalte 3), so findet man, daß die Dichten von KHSeO_3 -Lösungen durchweg und nicht unbeträchtlich größer sind als die von $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ -Lösungen entsprechender Konzentrationen. Es dürfte demnach eher wahrscheinlich sein, daß die letzteren auch die geringere Viskosität besitzen, so daß unter Berücksichtigung dieser Größe die Unterschiede des äquivalenten Leitvermögens noch größer ausfallen würden.

Ein Gegenstück hierzu ist der Gang des molekularen Leitvermögens der Tetraselenite (Tabelle 6). Hier fallen die Werte für das Kalium- und das Ammoniumsalz von den kleinsten bis zu den größten Konzentrationen praktisch fast völlig zusammen. Für das Natriumsalz sind die Zahlen wiederum um den Betrag niedriger, um welchen die Beweglichkeit des Na^+ -Ions bei entsprechender Konzentration geringer ist. Die Ähnlichkeit dieser drei Salze, welche bereits in der überaus ähnlichen Form ihrer Löslichkeitskurven (Fig. 4) auffällt, tritt also auch im Verhalten ihrer wäßrigen Lösungen deutlich hervor. Die molare Leitfähigkeit steigt mit steigender Verdünnung sehr rasch an, in allen Fällen mit Ausnahme der konzentriertesten $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ -Lösung ist sie größer als die Leitfähigkeit der äquimolaren Biselenitlösungen, woraus schon zu schließen ist, daß die Bindung zwischen Biselenit bzw. seinen Ionen und dem Molekül

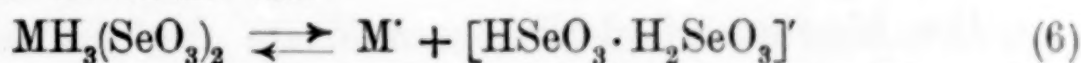
¹⁾ Vgl. R. LORENZ u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **116** (1921), 45, 161: Ionenbeweglichkeiten von K^+ und Na^+ bei verschiedenen Konzentrationen.

freier Säure eine nur lose ist und daß die Tetraselenite selbst bei hohen Konzentrationen teilweise nach

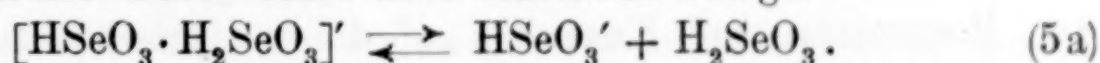


gespalten sind.

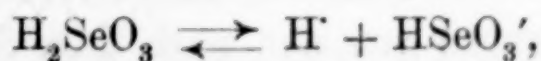
Ein ähnliches Bild ergeben für diese Salze auch die Gefrierpunktmessungen. Bei großen Verdünnungen übersteigen die *i*-Werte in der Regel den Betrag 3 (Fig. 5). Das Gleichgewicht (5) liegt hier also vollständig auf der rechten Seite, und eine Molekel Tetraselenit liefert drei bis vier freie Teilchen, was der nahezu vollständigen Dissoziation von MHSeO_3 nach (1) und einer teilweisen Dissoziation der freien H_2SeO_3 entspricht. Mit steigender Konzentration fällt diese Zahl zuerst sehr rasch, dann langsamer ab, wobei sie im Konzentrationsgebiet von etwa 0,2 bis 2-m von den für ternäre Elektrolyte charakteristischen Beträgen nicht allzuweit entfernt bleibt. Bei den größten Konzentrationen sinkt der van't Hoff'sche Faktor endlich unter 2 herunter (Fig. 7), um in der Nähe der Sättigungspunkte für die außerordentlich leicht löslichen Tetraselenite des Kaliums und des Ammoniums die *i*-Werte binärer Salze — der Biselenite zu erreichen. Hier wird also das Gleichgewicht (5) stark linksseitig liegen, und als die erste Dissoziation der Tetraselenite ist eine solche im Sinne von



anzunehmen, während das Gleichgewicht (5) bereits die zweite Dissoziationsstufe dieser Salze zum Ausdruck bringt:



Daß die Bindung zwischen dem sauren Anion der selenigen Säure und der Molekel freier Säure im Grunde genommen eine nur schwache ist und in verdünnten Lösungen praktisch überhaupt nicht mehr existiert, läßt sich an Hand der Leitfähigkeitswerte auch rechnerisch zeigen. Nimmt man an, daß die Tetraselenite in verdünnter Lösung vollständig nach (5) oder, was dasselbe ist, nach 6 und (5a) dissoziiert sind, und für die Dissoziation der selenigen Säure nach



darin das Massenwirkungsgesetz gilt, so gilt für die erste Dissoziationskonstante von H_2SeO_3

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSeO}_3']}{[\text{H}_2\text{SeO}_3]} = \frac{\alpha' c (c + \alpha' c)}{c (1 - \alpha')} = \frac{\alpha' c (1 + \alpha')}{1 - \alpha'} \quad (7)$$

worin α' der Dissoziationsgrad der freien Säure in Anwesenheit der äquimolaren Menge ihres sauren Salzes und c die Tetraselenit-

konzentration, welche sowohl der Konzentration der Lösung an Biselenit als auch der Gesamtkonzentration an freier Säure gleich ist, bedeuten. Für Lösungen reiner seleniger Säure gilt ferner

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (8)$$

worin α der Dissoziationsgrad der Säure in Abwesenheit ihrer Salze ist. Berechnet man aus den Gleichungen (7) und (8) das Verhältnis des Dissoziationsgrades der Säure in Anwesenheit der äquimolaren Salzmenge zu dem in reiner Säurelösung derselben Konzentration, so ergibt sich

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\sqrt{K^2 + 6Kc + c^2} - (K + c)}{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}. \quad (9)$$

Mit den nach dieser Gleichung für verschiedene Konzentrationen berechneten Werten von $\frac{\alpha'}{\alpha}$ wären nun die aus den Werten für das molare Leitvermögen der einzelnen Tetraselenite, Biselenite und der freien Säure zu findenden Zahlen zu vergleichen. Diese ergeben sich zu

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\Lambda_{\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2} - \Lambda_{\text{MHSeO}_3}}{\Lambda_{\infty \text{H}_2\text{SeO}_3}} \cdot \frac{\Lambda_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}{\Lambda_{\infty \text{H}_2\text{SeO}_3}} = \frac{\Lambda_{\text{MH}_3(\text{SeO}_3)_2} - \Lambda_{\text{MHSeO}_3}}{\Lambda_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}. \quad (10)$$

Die hierfür erforderlichen Λ -Werte für die selenige Säure finden sich in der letzten Spalte der Tabelle 6. Sie sind durch Interpolation aus Mittelwerten der Messungen von OSTWALD¹⁾ und von ROSENHEIM und KRAUSE²⁾ auf die von uns benutzten Konzentrationen erhalten worden. Die Dissoziationskonstante der selenigen Säure wurde zu $3 \cdot 10^{-3}$ angenommen³⁾.

Tabelle 7 zeigt den Vergleich der nach (9) berechneten und nach (10) aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen an Tetraseleniten des Natriums, Kaliums und Ammoniums ermittelten Werte für $\frac{\alpha'}{\alpha}$. Sie stimmen, wie man sieht, für Konzentrationen bis zu 0,02 m gut überein. Bei größeren Konzentrationen werden sowohl die Abweichungen von den nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Zahlen als auch die Unterschiede zwischen den für die einzelnen Salze aus den Leitfähigkeiten ermittelten Werten

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, S. 1093.

²⁾ A. ROSENHEIM u. L. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 118 (1921), 179.

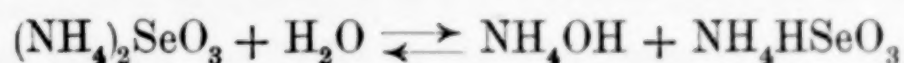
³⁾ E. BLANC, Journ. chim. phys. 18 (1918), 28.

größer, was im Hinblick auf die Voraussetzungen dieses Verfahrens begreiflich ist. Bemerkenswert ist aber, daß man bei steigender Konzentration für $\frac{\alpha'}{\alpha}$ größere Werte findet als die berechneten und nicht kleinere, was als Folge der Komplexbildung durch Linksverschiebung eines Gleichgewichtes im Sinne von (5a) zu erwarten wäre. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Bindung zwischen dem sauren Anion und der Molekel der selenigen Säure auch in 0,1 molarer Lösung noch kaum zum Vorschein kommt.

Tabelle 7

c	Ber. nach (9)	Nach (10) aus Leitfähigkeiten von		
		Na-Salzen	K-Salzen	NH ₄ -Salzen
0,001	0,81	0,81	0,80	0,82
0,002	0,73	0,73	0,73	0,73
0,005	0,59	0,60	0,58	0,61
0,01	0,48	0,49	0,50	0,50
0,02	0,37	0,39	0,38	0,40
0,05	0,25	0,28	0,25	0,31
0,1	0,18	0,21	0,20	0,25

Zu den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen der normalen Selenite ist nicht viel zu sagen. Die Werte für das äquivalente Leitvermögen des Natrium- und des Kaliumsalzes unterscheiden sich auch hier um etwa die Differenz der Beweglichkeiten der beiden Kationen bei entsprechender Konzentration. Die Werte für das Ammoniumsalz liegen aber durchweg bedeutend unter denen für Kaliumselenit, was dadurch zu erklären ist, daß hier durch die Hydrolyse



eine schwache Base in Freiheit gesetzt wird, während bei den Alkalisalzen eine starke Base entsteht und somit eine viel größere Zahl der schnellen Hydroxylionen für den Stromtransport zur Verfügung gestellt wird.

III. Zusammenfassung

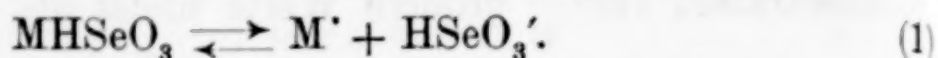
1. Es sind die Gefriertemperaturen wäßriger Lösungen selenigsaurer Salze des Natriums, Kaliums und Ammoniums bis zu den kryohydratischen Punkten bestimmt worden.

2. Mit deren Hilfe sind vollständige Löslichkeitsdiagramme dieser Salze aufgestellt worden.

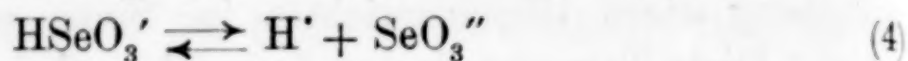
3. Die Leitfähigkeiten 0,0002- bis 2-molarer Lösungen dieser Salze sind ermittelt worden.

4. Die normalen Selenite verhalten sich wie ternäre Elektrolyte.

5. Die Biselenite des Natriums und des Kaliums dissoziieren in konzentrierten und mäßig verdünnten wäßrigen Lösungen nach

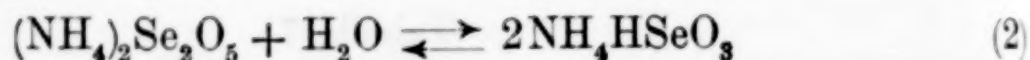


Bei großen Verdünnungen tritt noch das Gleichgewicht



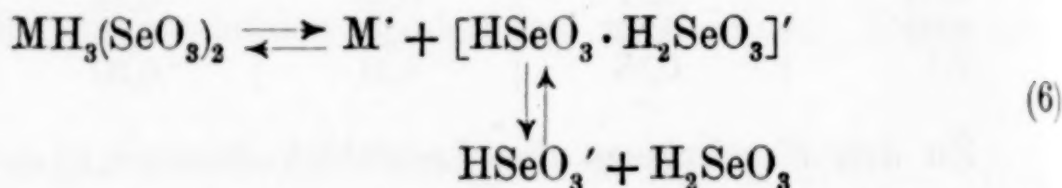
hinzu.

6. Das Ammoniumpyroselenit ist in verdünnten Lösungen praktisch vollständig nach



zu Biselenit hydratisiert, welches darin der Dissoziation nach (1) und (4) unterliegt. In konzentrierten, insbesondere in nahezu gesättigten Lösungen scheint das Gleichgewicht (2) merklich nach links verschoben zu sein.

7. Das Verhalten der Tetraselenite in wäßriger Lösung ist durch die Gleichgewichte



gekennzeichnet. In verdünnten Lösungen sind diese Salze vollständig in die Ionen der Biselenite und in freie selenige Säure gespalten.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. h. e. V. ČEPINSKIS für sein gütiges Wohlwollen und Interesse an vorliegender Arbeit unseren Dank auszusprechen.

Kaunas (Litauen), Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1936.

Revision des Atomgewichtes des Germaniums

II. Analyse des Germaniumtetrachlorids

Von O. HÖNIGSCHMID und K. WINTERSBERGER

Mit einer Figur im Text

Vor kurzem haben wir¹⁾ über eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Germaniums durch Analyse seines Tetrabromids berichtet. Im folgenden beschreiben wir Darstellung und Analyse des Germaniumtetrachlorids, durch die unser Atomgewichtswert $\text{Ge} = 72,59$ eine weitere Bestätigung erfuhr.

Ausgangsmaterial

Für die Vorversuche diente metallisches Germanium von Prof. L. M. DENNIS (näheres vgl. die I. Mitteilung). Da dessen Vorrat jedoch nach Ausführung der zahlreichen notwendig gewordenen Vorversuche erschöpft war, so mußten wir das Germanium aus den gesammelten Filtraten der ausgeführten Bromid- und Chloridanalysen zurückgewinnen. Diese enthielten außerdem überschüssiges Silber, Natriumnitrat und Salpetersäure. Das Silber wurde durch Fällung mit Bromwasserstoffsäure entfernt und die Lösung stark eingengt. Beim Stehen schied sich ein Teil des Germaniums als Oxydhydrat ab, der Rest wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Letzteres wurde teils durch ammoniakalisches Hydroperoxyd, teils durch Rösten bei 700° in Oxyd übergeführt. Das Oxyd wurde im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut zum Metall reduziert und das Metallpulver im elektrischen Ofen unter Natriumchlorid zu größeren Reguli zusammengeschmolzen.

Die zu dieser Wiedergewinnung des Germaniums verwandten Reagenzien und Gase waren sämtlich sorgfältig gereinigt.

Reinigung der Reagenzien

Die Reinigung von Wasser, Salpetersäure, Natriumhydroxyd, Silber und Stickstoff erfolgte genau wie in der ersten Mitteilung beschrieben.

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID, K. WINTERSBERGER u. F. WITTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 81.

Chlor: Für die Vorversuche diente zuerst Chlor aus einer Stahlflasche von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, das für unsere Zwecke besonders gereinigt worden war. Das Gas wurde zunächst durch ein 20 cm langes Quarzrohr geleitet, in dem mittels eines elektrischen Röhrenofens Holzkohlestückchen auf Rotglut erhitzt wurden. Diese Behandlung sollte die nach früheren Erfahrungen¹⁾ vorhandenen Chloroxyde entfernen. Sodann passierte das Gas ein Trocknungssystem, bestehend aus 4 Glastürmen, in denen konzentrierte Schwefelsäure über Glasperlen rieselt, und einem Rohr mit resublimiertem Phosphorpentoxyd. Wie im folgenden beschrieben wird, genügte dieses Chlor jedoch noch nicht den Anforderungen des vorliegenden Falles.

Deshalb bereiteten wir uns zur endgültigen Synthese Chlor aus reiner Salzsäure und Braunstein. Das Gas wurde durch Überleiten über Kaliumpermanganatlösung in zwei glasperlengefüllten Türmen von Chlorwasserstoff befreit und in zwei weiteren Türmen mit konzentrierter Schwefelsäure vorgetrocknet. Zur Entfernung von eventuell auch hier vorhandenen Chloroxyden passierte das Gas dann ein Hartglasrohr, in dem ausgeglühter Asbest auf etwa 500° erhitzt wurde, und sodann zur Trocknung eine Intensivwaschflasche mit Schwefelsäure und ein Rohr mit resublimiertem Phosphorpentoxyd. Hierauf wurde das Gas in einer durch Hähne verschließbaren Falle kondensiert und das flüssige Chlor im Kohlensäureeis-Acetonbad über Nacht aufbewahrt.

Alle Apparatteile waren selbstverständlich nur durch Schiffe verbunden; als Schmiermittel diente sirupöse Metaphosphorsäure.

Darstellung des Germaniumtetrachlorids

Wider Erwarten gelang uns die Darstellung von reinem Germaniumtetrachlorid erst nach langwierigen Versuchen. Da wir bei der Darstellung der schon von BAXTER und COOPER²⁾ für den gleichen Zweck mit Erfolg verwandten Methode folgten, so mußte der Grund für unsere anfänglichen Mißerfolge auf einer Unreinheit der Bestandteile beruhen. Das Germaniummetall von DENNIS war spektroskopisch als vollkommen rein befunden worden und auch der letzte Rest eines Verdachtes in dieser Richtung mußte schwinden, nachdem es uns in der Zwischenzeit ohne Schwierigkeiten möglich gewesen

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. K. WINTERSBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 166.

²⁾ G. P. BAXTER u. W. CH. COOPER JR., Proc. Amer. Acad. **59** (1924), 235.

war, aus dem gleichen Metall ein völlig reines Tetrabromid darzustellen. Also mußte die Verunreinigung aus dem Chlor stammen. Da die Verunreinigung in einer leichter flüchtigen Verbindung bestand, versuchten wir zuerst, sie durch fraktionierte Destillation in der in der ersten Mitteilung beschriebenen Apparatur zu entfernen. Da dies nicht gelang, mußte es sich wohl um eine Substanz handeln, deren Dampfdruck von dem des Germaniumtetrachlorids nicht sehr verschieden ist. Als solche kam in Frage das Germaniumchloroform, dessen Siedepunkt nur wenige Grade unter dem des Tetrachlorids liegt und das nach: $\text{GeCl}_4 + \text{HCl} = \text{GeHCl}_3$ aus dem bei der Darstellung intermediär gebildeten Germanochlorid und aus dem Chlor beigemengter Salzsäure entstehen könnte.

Auf Grund dieser Vermutung reinigten wir nun bei der nächsten Synthese das Bombenchlor auch noch von etwa vorhandener Salzsäure durch Überleiten über Calciumoxyd in einem vor die Trockentürme geschalteten Rohr. Ferner wurde das Gas verflüssigt und nach langsamem Verdampfen eines Drittels nur die Mittelfraktion zur Synthese verwendet. Es ergab sich jedoch, daß wieder eine leichter flüchtige Beimengung vorhanden war, wenn auch bei weitem nicht mehr so viel wie vorher. War bisher das durch Analyse der leichtest flüchtigen Anteils gefundene Atomgewicht um mehrere Einheiten zu hoch gewesen, so lag jetzt der Wert der schlechtesten Fraktion nur noch um einige Zehnteileinheiten über dem internationalen. Eine vollständige Entfernung der Verunreinigung war jedoch auch diesmal durch fraktionierte Destillation nicht zu erreichen. Es mußte also außer dem jetzt vermiedenen Germaniumchloroform noch eine weitere Verunreinigung vorhanden sein. Da sie eine Erhöhung des Atomgewichtes vortäuscht, muß die fragliche Verbindung weniger Chlor enthalten als das Germaniumtetrachlorid. Aus diesem Grunde scheidet eine Reihe von sonst wahrscheinlichen Verbindungen wie z. B. Siliziumtetrachlorid von vornherein aus. Da das Bombenchlor durch glühende Holzkohle gereinigt worden war, so enthält es Kohlenmonoxyd. Wir vermuten nun, daß die gesuchte Beimengung eine mehr oder weniger feste Verbindung von Germaniumtetrachlorid (oder -Dichlorid?) und Kohlenoxyd ist. Gestützt wird diese Annahme durch eine Beobachtung, die wir bei einem weiteren Vorversuch gemacht hatten, bei dem zur Entfernung des überschüssigen Chlors aus dem Tetrachlorid nicht wie später metallisches Quecksilber, sondern Kalomel verwandt worden war. Da dieses, wie sich herausstellte, noch etwas

Nitrat enthielt, so entstand eine kleine Menge Stickoxyd in der Apparatur. Dieses bildete nun mit dem Germaniumtetrachlorid eine Verbindung, deren Auftreten sich durch die tiefrote Farbe verriet, die erschien, wenn die einzelnen Fraktionen bei der fraktionierten Destillation mit flüssiger Luft tief abgekühlt wurden. Beim Wiederanwärmen entfärbte sich die Kristallmasse bei einer Temperatur von etwa -100° wieder schlagartig, um dann bei etwa -50° zu schmelzen. Analog dieser bisher unbekannten, anscheinend nur bei sehr tiefen Temperaturen beständigen Verbindung mit Stickoxyd könnte nun das Germaniumtetrachlorid auch eine solche mit dem ähnlichen Kohlenoxyd eingehen.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch, daß in unserem Laboratorium bereits vor mehreren Jahren zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung eine Probe von Germaniumtetrachlorid analysiert worden war, das von Prof. DENNIS auf nassem Wege¹⁾ aus reinstem Germaniumoxyd und Salzsäure dargestellt worden war. Die Probe von etwa 50 g befand sich in einem mit Zerschlagventil ausgerüsteten evakuierten Glasgefäß; es wurde ein Rechen mit 15 Kugeln angesetzt und evakuiert. Nun konnte nach Öffnen des Ventils das Halogenid in der üblichen Weise durch Abkühlung der einzelnen Kugeln der Reihe nach in diese destilliert werden. Bei der Analyse zeigte sich jedoch, daß das Produkt nicht einheitlich war; die zuerst abgefüllte Kugel ergab das Atomgewicht 76,74; dann nahm der Wert immer mehr ab und erreichte bei der letzten Kugel die Zahl 72,65. Es lag also genau die gleiche Störung vor wie bei unseren ersten Versuchen. Da bei der Art der Darstellung eine Verunreinigung mit Kohlenoxyd natürlich ausgeschlossen ist, so muß auch in diesem Falle wohl eine Beimischung von Germaniumchloroform angenommen werden, wenn auch dessen Bildung aus Germaniumoxyd und Chlorwasserstoff schwer verständlich erscheint.

Nach diesen Erkenntnissen hätte nun für uns noch die Möglichkeit bestanden, auf eine Entfernung der Chloroxyde aus dem Bombenchlor mit glühender Kohle zu verzichten, da diese von allen bei uns ausgeführten Chloridsynthesen nur bei der des Niobpentachlorids²⁾ gestört hatten. Da jedoch das Ergebnis einer neuen Synthese immer erst nach langwierigen Destillationen und Analysen erkannt werden

¹⁾ D. L. TABERN, W. R. ORNDORFF u. L. M. DENNIS, Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925), 2040.

²⁾ O. HÖNIGSCHMID u. K. WINTERSBERGER, l. c.

konnte, so zogen wir es vor, das Chlor aus Braunstein und Salzsäure selbst zu bereiten; bei dieser Darstellungsweise sollten nach den Angaben der Literatur Chloroxyde nicht entstehen. Und tatsächlich gelang es uns auf diese Weise reines Germaniumtetrachlorid zu erhalten.

Die endgültige Synthese gestaltete sich nun folgendermaßen: An den Ausgangschliff der in der ersten Mitteilung beschriebenen Stickstofftrocknungsapparatur schloß sich das Gefäß mit flüssigem Chlor, dessen Füllung im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde. Je nach Stellung der dieses Gefäß verschließenden Dreiweghähne konnte entweder reiner Stickstoff in die anschließende Apparatur geleitet werden oder dieses Gas konnte mit Chlor beladen werden, dessen Konzentration sich durch verschieden starke Kühlung des Chlorgefäßes beliebig variieren ließ. Die Darstellung, zu der 27 g Germaniummetall verwendet wurden, erfolgte in der gleichen Apparatur, die wir zur Synthese des Tetrabromids verwandt hatten und die in unserer ersten Mitteilung ausführlich beschrieben und gezeichnet wurde. Wie dort, erfolgte auch beim Chlorid der Angriff des Chlors am vorteilhaftesten bei 300—350°. Der um rund 100° tiefere Siedepunkt des Chlorids machte jedoch eine Kühlung bereits der ersten an das Reaktionsrohr angeschlossenen Falle mit Eis-Kochsalz nötig. Die nächste, mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlte Falle enthielt wieder fast nur überschüssiges Halogen und wurde vor der folgenden Destillation entfernt.

Der Gasstrom wurde nun auf reinen Stickstoff umgestellt und an die Stelle der entfernten Falle wieder der nächste Apparatteil (vgl. Fig. 1 unserer ersten Mitteilung) über den Ausgangsschliff der ersten Falle, die das gebildete Germaniumtetrachlorid enthielt, geschoben. In das Gefäß A waren jedoch vorher 100 g reines Quecksilber eingefüllt worden. Hierauf wurde das Chlorid durch Erwärmen im Wasserbad im Stickstoffstrom in das gekühlte Gefäß A hinüberdestilliert. Nachdem dieses in der beim Bromid beschriebenen Weise evakuiert und geschlossen war, wurde es 48 Stunden lang unter häufigem Schütteln sich selbst überlassen. Dabei wurde das im Tetrachlorid gelöste überschüssige Chlor von dem metallischen Quecksilber gebunden; schon nach wenigen Stunden war die anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden.

Zu der nun folgenden fraktionierten Destillation diente genau die gleiche Anordnung wie beim Bromid; infolge der größeren Flüchtigkeit der Substanz ergaben sich als günstigste Werte der drei Tem-

peraturgebiete des Apparates: 30—40° für das Siedegefäß (Y in Fig. 2 der ersten Mitteilung), schmelzendes Eis für den Mantel des Rückflußkühlers und Kohlensäureschnee—Aceton für die jeweils zu füllenden Vorlagen.

Bei der 1. Destillation wurde lediglich ein Vorlauf in die Kugel 1 (Fig. 1) abgetrennt, um durch seine Analyse zu prüfen, ob die Entfernung des freien Chlors vollständig sei. Nachdem der erhaltene

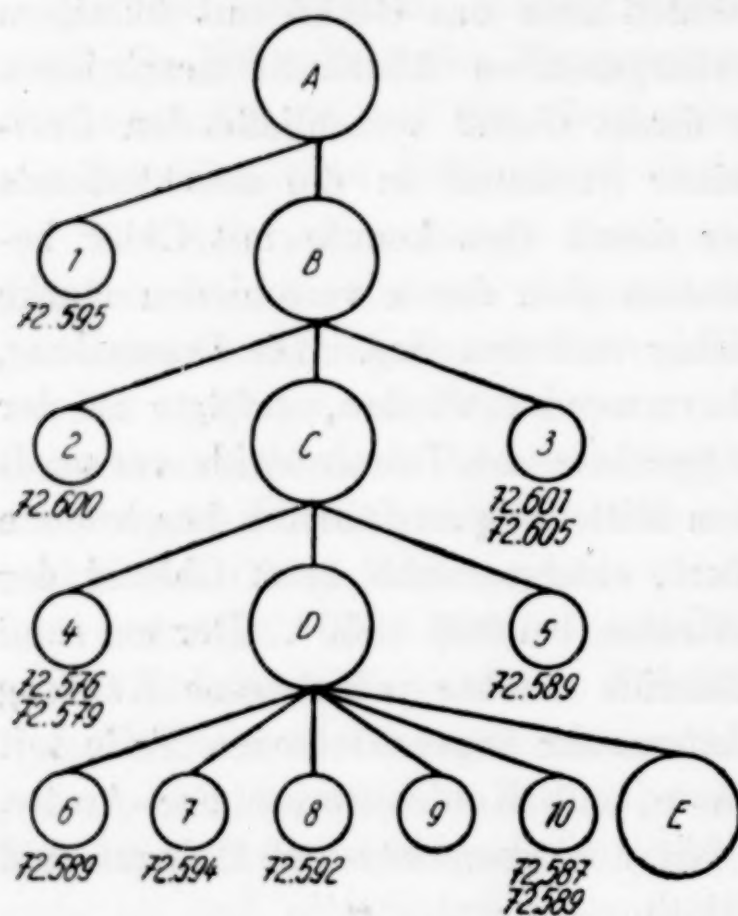


Fig. 1

Wert dies bestätigt hatte, wurden zwei weitere fraktionierte Destillationen ausgeführt. Da die durch Analyse der Vorläufe (Kugeln 2 und 4) erhaltenen Werte innerhalb der Fehlergrenze mit denen der Nachläufe (Kugeln 3 und 5) übereinstimmen, so wurden die weiteren Kugeln 6 bis 10 unter Verzicht auf Fraktionierung an einem einfachen Rechen nacheinander abgefüllt und der Rest im Vorratsgefäß E für anderweitige Zwecke aufbewahrt.

Die Figur zeigt das Gesamtschema der Destillationen mit den durch Analyse der einzelnen Kugeln erhaltenen Werten. Kugel 9 wurde nicht analysiert.

Analyse des Tetrachlorids

Wägung und Analyse der mit dem Tetrachlorid gefüllten Kugeln erfolgte in genau der gleichen Weise wie beim Bromid beschrieben. Aus den gleichen Gründen wie dort konnte auf die Anbringung einer Korrektur für die Auflösung von Glas in der alkalischen Flüssigkeit verzichtet werden.

Die Analyse erfolgte in der üblichen Weise durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{GeCl}_4:4\text{Ag}$ mittels nephelometrischer Titration. Die folgende Tabelle bringt die Resultate der ausgeführten Analysen; die einzelnen Fraktionen sind dabei nach abnehmender Flüchtigkeit angeordnet; das Fehlen eines Ganges beweist die Einheitlichkeit des Produktes.

Verhältnis $\text{GeCl}_4:4\text{Ag}$

Lauf. Nr.	Frak- tion	GeCl_4 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{GeCl}_4:4\text{Ag}$	Atomgewicht Ge =
1	1	3,10145	6,24157	0,496902	72,595
2	2	2,21830	4,46415	0,496914	72,600
3	4	3,04473	6,12798	0,496857	72,576
4	6	3,45885	6,96104	0,496887	72,589
5	7	3,06428	6,16679	0,496900	72,594
6	8	3,47933	7,00214	0,496895	72,592
7	10	2,75854	5,55169	0,496883	72,587
8	5	4,26094	8,57525	0,496888	72,589
9	3	2,95678	5,95028	0,496914	72,601
		28,34320	57,04089	0,496893	72,591

Als Mittel dieser neun nephelometrischen Titrations ergibt sich der Wert $\text{Ge} = 72,591$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,006$. Insgesamt wurden zur Fällung von 28,34320 g GeCl_4 , 57,04089 g Ag verbraucht; daraus berechnet sich das Verhältnis $\text{GeCl}_4:4\text{Ag} = 0,496893$.

Bei drei wahllos herausgegriffenen Analysen wurde nach Beendigung der nephelometrischen Titration das gelöste Chlorsilber durch Zugabe von 0,2 g Silber ausgefällt, nach zweitägigem Stehen abfiltriert, bei 300° etwa 15 Stunden getrocknet und gewogen. Die folgende Tabelle bringt die Resultate.

Verhältnis $\text{GeCl}_4:4\text{AgCl}$

Lauf. Nr.	Frak- tion	GeCl_4 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{GeCl}_4:4\text{AgCl}$	Atomgewicht Ge =
1a	3	2,95678	7,90580	0,374001	72,605
2a	4	3,04473	8,14193	0,373957	72,579
3a	10	2,75854	7,37629	0,373974	72,589
		8,76005	23,42402	0,373977	72,591

Als Mittel dieser drei gravimetrischen Bestimmungen ergibt sich der Wert $\text{Ge} = 72,591$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,009$. Insgesamt wurden bei der Fällung von 8,76005 g GeCl_4 23,42402 g AgCl erhalten; daraus errechnet sich das Verhältnis $\text{GeCl}_4:4\text{AgCl} = 0,373977$.

Diskussion der Resultate

Der bei der Analyse des Germaniumtetrabromids erhaltene Atomgewichtswert

$$\text{Ge} = 72,59$$

ist durch die vorliegende Untersuchung vollauf bestätigt worden. Wie wir schon in unserer ersten Mitteilung erwähnten, führte die

Analyse des Germaniumtetrabromids durch BAXTER und COOPER¹⁾ bei Berücksichtigung sämtlicher ausgeführten Analysen zu dem gleichen Wert. Demgegenüber erhielten die gleichen Autoren bei der Analyse des Germaniumtetrachlorids den Wert $\text{Ge} = 72,60^2)$. Hierbei berechneten sie die Resultate mit dem vom internationalen Wert abweichenden Chloratomgewicht $\text{Cl} = 35,458$, ohne hierfür Gründe anzugeben. Berechnet man die Resultate mit der allgemein üblichen Zahl $\text{Cl} = 35,457$, so ergibt sich der Wert $\text{Ge} = 72,61$. Diese mangelnde Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Chlorid- und der Bromidanalysen der Autoren bekräftigt unsere ebenfalls bereits ausgesprochene Vermutung, daß ihnen eine restlose Befreiung ihres Germaniumchlorids vom beigemengten Arsen-trichlorid nicht gelungen war; hingegen scheint ihnen die Darstellung von reinem Germaniumtetrabromid geglückt zu sein, da sie dabei von dem nun schon sehr viel reineren Material ausgingen, das sie aus den Filtraten der Chloridanalysen gewonnen hatten. Aus diesen Gründen halten wir unsere Zahl für den derzeit wahrscheinlichsten Wert für das Atomgewicht des Germaniums.

Zusammenfassung

1. Es wird die Darstellung reinsten Germaniumtetrachlorids beschrieben.

2. Die Analyse dieser Verbindung, durch Bestimmung der Verhältnisse $\text{GeCl}_4 : 4\text{Ag} : 4\text{AgCl}$, ergab das Atomgewicht

$$\text{Ge} = 72,59$$

bezogen auf $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$.

Bei der Ausführung der Analysen leistete Herr cand. chem. S. C. LIANG wertvolle Dienste.

Die vorliegende Untersuchung wurde gefördert durch finanzielle Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft.

¹⁾ G. P. BAXTER u. W. CH. COOPER, Journ. Proc. Amer. Acad. **60** (1925), 219.

²⁾ G. P. BAXTER u. W. CH. COOPER JR., l. c. **59** (1924), 235.

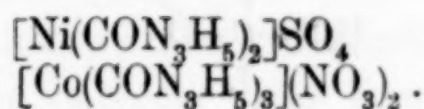
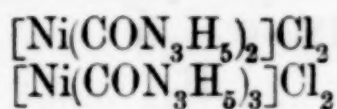
München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1936.

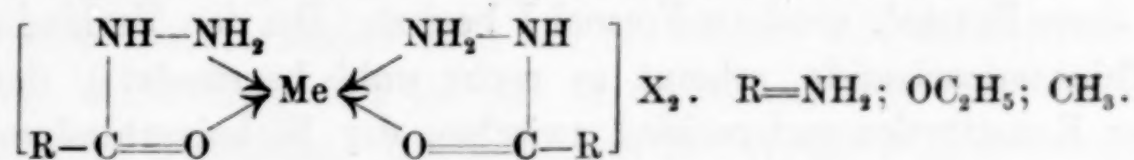
Komplexverbindungen der Semicarbazide

Von K. A. JENSEN und E. RANCKE-MADSEN

Das Semicarbazid ($\text{NH}_2\text{CON}^2\text{H}^1\text{NH}_2$) besetzt in Komplexverbindungen zwei Koordinationsstellen, wie aus der Zusammensetzung einer bereits bekannten Kupferverbindung $[\text{Cu}(\text{CON}_3\text{H}_5)_2](\text{NO}_3)_2$ ¹⁾ hervorgeht und durch Darstellung folgender neuen Komplexverbindungen bestätigt wurde:



In Analogie mit den Verbindungen des Thiosemicarbazids²⁾ ist das Metall sicher an die Hydrazingruppe und das Sauerstoffatom gebunden. Diese Formulierung ist in Übereinstimmung damit, daß auch Hydrazincarbonsäure-äthylester und Acethydrazid Komplexverbindungen bilden, in welchen sie zwei Koordinationsstellen besetzen. Für die Verbindungen eines Metalls mit der Koordinationszahl 4 ergibt sich dann die folgende Konstitutionsformel



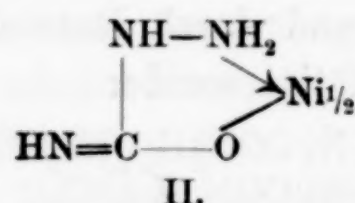
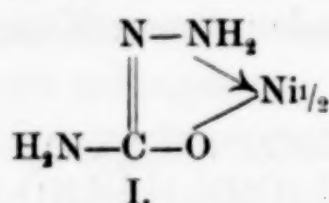
Aus alkalischer Lösung konnte eine hellrote Nickelverbindung dargestellt werden, welche sich von Semicarbazid durch Ersatz eines Wasserstoffatoms mit einem Äquivalent Nickel ableitet. Diese Verbindung ist jedoch viel weniger beständig als die entsprechende Verbindung des Thiosemicarbazids. Sie wird z. B. bereits durch verdünntes Ammoniakwasser zersetzt (Bildung von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$) und läßt sich deshalb nicht aus ammoniakalischer oder ammoniumsalzhaltiger Lösung erhalten. Auch mittels NaOH läßt sie sich nur aus konzentrierter Lösung oder unter Anwendung eines größeren Überschusses von Semicarbazid erhalten. Wird eine verdünnte Lösung eines Nickelsalzes nur mit der äquivalenten Menge (2 Mol.)

¹⁾ J. THIELE u. O. STANGE, Lieb. Ann. 283 (1894), 24.

²⁾ K. A. JENSEN u. E. RANCKE-MADSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 243; K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1934), 11.

Semicarbazid versetzt und dann mit NaOH alkalisch gemacht, so erhält man nur Nickelhydroxyd. Wenn die Nickellösung und das Natriumhydroxyd dagegen nicht zu verdünnt sind, so erhält man einen hellroten kristallinen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CON}_3\text{H}_4)_2$.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser gänzlich unlöslich; von heißem Wasser wird sie unter Bildung von Nickelhydroxyd zersetzt. In verdünnten Säuren ist sie sehr leicht löslich. Die rote Farbe dieser Verbindung genügt wohl, um die Annahme zu rechtfertigen, daß sie innerkomplex ist. Sie hat dann eine der folgenden Konstitutionsformeln:

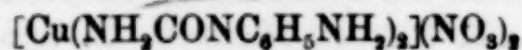


Acethydrazid und Hydrazincarbonsäure-äthylester bilden keine entsprechenden Verbindungen, was als eine Stütze der Formel II angesehen werden kann. Auf der anderen Seite besitzen die entsprechenden Verbindungen des 2-Methyl- und 1,2-Dimethylsemicarbazids, welche sich nur von Formel II ableiten können, etwas abweichende Eigenschaften (vgl. unten), was vielleicht so gedeutet werden kann, daß die Verbindung des unsubstituierten Semicarbazids nicht diese Formel, sondern Formel I besitzt. Bei den Verbindungen der Thiosemicarbazide scheint es recht wohl begründet¹⁾, daß ein solcher Konstitutionsunterschied zwischen der Nickelverbindung des einfachen Thiosemicarbazids und den Verbindungen der 2-Alkylthiosemicarbazide tatsächlich besteht. Eine Wahl zwischen Formel I und II läßt sich deshalb nicht mit Sicherheit treffen.

Das Verhalten der substituierten Semicarbazide wurde an 1-Benzal-, 1-Phenyl-, 2-Phenyl-, 4-Phenyl-, 2-Methyl- und 1,2-Dimethylsemicarbazid untersucht. Die beiden ersten bilden keine Komplexverbindungen; von den übrigen wurden dagegen sowohl Nickel- als Kupferverbindungen erhalten²⁾. Die Komplexbildungsfähigkeit wird also am stärksten durch Substitution in 1-Stellung beeinflusst, was in Übereinstimmung mit der hier aufgestellten Kon-

¹⁾ K. A. JENSEN, l. c., S. 13.

²⁾ Von 2-Phenylsemicarbazid war die Kupferverbindung

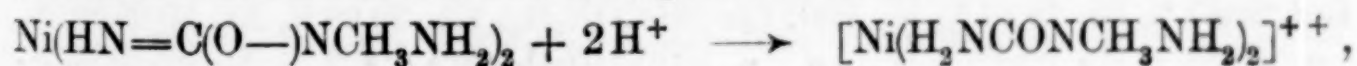


bekannt: L. ROLLA, Gazz. chim. ital. 38 I (1908), 342.

stitutionsformel ist, da das Metall in dieser eben an das mit 1 numerierte Stickstoffatom gebunden ist.

Das Verhalten des 1,2-Dimethylsemicarbazids wurde untersucht, um zu sehen, ob Substitution in 1-Stellung allgemein die Bildung von Nickelkomplexen verhindert. Diese Verbindung verhält sich aber normal. Da wir früher nur das Verhalten von 1-Aryl-thiosemicarbaziden untersucht hatten, wurde in diesem Zusammenhang auch das Verhalten des 1,2-Dimethyl-4-Phenyl-thiosemicarbazids untersucht. Auch dieses verhält sich normal. Die Bildung von Nickelkomplexen wird also nur durch Einführung einer Phenylgruppe, nicht aber einer Methylgruppe in 1-Stellung verhindert. Es ist wohl wahrscheinlich, daß dieser Unterschied auf der verschiedenen Größe der Radikale beruht. Daß die Komplexbildungsfähigkeit überhaupt durch Substitution an dem koordinierten Stickstoffatom beeinflusst wird, ist ja sicher durch sterische Verhältnisse bedingt. Wir kommen noch auf diese Frage in einer späteren Abhandlung zurück.

In alkalischer Lösung bilden auch die in 2- und 4-Stellung substituierten Semicarbazide rote Nickelverbindungen. Die Verbindungen des 2-Phenyl- und 4-Phenylsemicarbazids konnten jedoch nicht ganz frei von Nickelhydroxyd erhalten werden. Dagegen wurden von 2-Methyl- und 1,2-Dimethylsemicarbazid wohldefinierte, kristallisierte Verbindungen erhalten. Im Gegensatz zu der Verbindung des einfachen Semicarbazids sind sie in Wasser mit dunkelroter Farbe löslich. Allerdings sind sie nur in der Gegenwart von Semicarbazid und NaOH beständig. Die Lösungen in reinem Wasser werden nach kurzer Zeit — in der Wärme sofort — unter Bildung von Nickelhydroxyd zersetzt. Die Lösungen in reinem Wasser reagieren stark alkalisch. Dieses beruht nicht etwa auf adsorbiertem Alkali, denn wenn die Lösungen durch Erhitzen vollständig in Nickelhydroxyd und Semicarbazid zersetzt sind, reagieren sie völlig neutral. Die alkalische Reaktion ist durch folgende Reaktion zu erklären:



es bilden sich also durch Aufnahme von Wasserstoffionen die blauen Komplexverbindungen. Da diese nicht besonders stark komplex sind und die Hydroxylionenkonzentration bei dem Prozeß steigt, wird bald Nickelhydroxyd gefällt. Die frisch bereiteten roten Lösungen können ziemlich scharf mit Säure titriert werden und verbrauchen annähernd zwei Äquivalente Säure (Indikator Bromphenolblau). Der in obiger Gleichung ausgedrückte Prozeß vollzieht sich unter diesen

Bedingungen vollständig nach rechts, ohne daß es zur Ausscheidung von Nickelhydroxyd kommt.

Experimentelles

$[\text{Ni}(\text{CON}_3\text{H}_5)_2]\text{SO}_4$

Eine 1 m- NiSO_4 -Lösung wurde mit der berechneten Menge einer Lösung von Semicarbazidhydrochlorid in der äquivalenten Menge 4 n- NaOH versetzt. Die Lösung wurde intensiv blau gefärbt. Beim Stehen wurde ein hell grünlich blauer, auch in heißem Wasser schwerlöslicher Niederschlag gefällt; die Fällung war fast vollständig. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

Gef. 19,16 % Ni 27,56 % N Ber. 19,25 % Ni 27,57 % N.

Ein 3 Mol Semicarbazid enthaltendes Sulfat konnte nicht isoliert werden; man bekommt auch bei Überschuß von Semicarbazid nur die eben beschriebene Verbindung. Dagegen existiert ein Chlorid mit 3 Mol Semicarbazid (vgl. das analoge Verhalten der Thiosemicarbazidverbindungen).

$[\text{Ni}(\text{CON}_3\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ni}(\text{CON}_3\text{H}_5)_3]\text{Cl}_2$

Da diese Verbindungen in Wasser leichtlöslich sind, wurden sie aus alkoholischer Lösung dargestellt. Eine 1 m-alkoholische Lösung von NiCl_2 wurde mit einer 1 m-alkoholischen Lösung von Semicarbazid versetzt (letztere wurde durch Zusatz einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Semicarbazidhydrochlorid zu der äquivalenten Menge einer 1 n-alkoholischen Lösung von NaOH und Abfiltrieren des ausgefällten NaCl dargestellt). Die mit 2 Mol Semicarbazid auf 1 Mol NiCl_2 versetzte Lösung scheidet allmählich einen hell grünlich-blauen, die mit 3 Mol Semicarbazid versetzte Lösung dagegen einen hell violettblauen, kristallinen Niederschlag aus. Die Niederschläge wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Gef. 20,97 % Ni, 29,87 % N Ber. für $[\text{Ni}(\text{CON}_3\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2$ 20,98 % Ni, 30,05 % N
 „ 16,44 % Ni, 35,36 % N „ „ $[\text{Ni}(\text{CON}_3\text{H}_5)_3]\text{Cl}_2$ 16,54 % Ni, 35,53 % N.

$[\text{Co}(\text{CON}_3\text{H}_5)_3](\text{NO}_3)_2$

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde mit der berechneten Menge einer Lösung von Semicarbazidhydro-nitrat in der äquivalenten Menge 4 n- NaOH versetzt. Aus der dunkelroten Lösung kristallisierten beim Stehen ziemlich große rote Kristalle.

Gef. 14,35 % Co, 37,63 % N Ber. 14,44 % Co, 37,75 % N.

[Ni(CON₃H₃)₂]

3 g Semicarbazidhydrochlorid und 3 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und mit 4 n-NaOH alkalisch gemacht. Der ausgefällte lachsrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet.

Gef. 26,80 % Ni, 40,41 % N Ber. 28,37 % Ni, 40,64 % N.

Die Nickelwerte werden immer in der Nähe von obigem Wert, d. h. etwas zu niedrig gefunden. Wenn ein größerer Überschuß von Semicarbazidhydrochlorid verwendet wird, werden die Werte noch etwas niedriger gefunden. Trocknen über P₂O₅ oder bei 135° ändert dieses Verhältnis nicht. Da die Stickstoffwerte nicht auch zu niedrig gefunden werden, ist dies wahrscheinlich so zu deuten, daß die Verbindung ein wenig mehr als 2 Mol Semicarbazid enthält, daß also eine gewisse Neigung zur Aufnahme eines dritten Mols Semicarbazid besteht (vgl. die Verbindung des 1,2-Dimethylsemicarbazids).

[Cu(CH₃CONHNH₂)₃]SO₄

2,50 g CuSO₄ · 5H₂O wurden in 10 cm³ Wasser gelöst (Erwärmung) und mit einer Lösung von 1,85 g Acethydrazid in 5 cm³ Wasser versetzt. Nach Abkühlen wurde durch Zusatz von 15 cm³ Alkohol und Reiben ein kristallinischer, stark blauer Niederschlag gefällt. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet¹⁾.

Gef. 20,51 % Cu, 18,35 % N Ber. 20,66 % Cu, 18,21 % N.

[Ni(CH₃CONHNH₂)₃]SO₄

Analog mit der Kupferverbindung dargestellt. Hell violett-blaues, in Wasser leichtlösliches Kristallpulver.

Gef. 15,47 % Ni, 22,05 % N Ber. 15,57 % Ni, 22,30 % N.

[Ni(C₆H₅OCONHNH₂)₃]SO₄

2,80 g NiSO₄ · 7H₂O wurden in 10 cm³ siedendem Wasser gelöst und mit 2,60 g Hydrazincarbonsäureäthylester versetzt. Beim Stehen wurden hellblaue Kristalle ausgeschieden.

Gef. 12,48 % Ni Ber. 12,57 % Ni.

[Ni(C₆H₅NHCONHNH₂)₃](NO₃)₂

3 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O und 3,6 g 4-Phenylsemicarbazid wurden in 20 cm³ heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen und Reiben wurde ein hellblaues Kristallpulver ausgeschieden.

Gef. 9,12 % Ni Ber. 9,22 % Ni.

Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

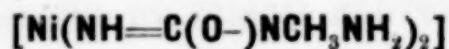
¹⁾ Auf dieselbe Weise wurden die folgenden Verbindungen behandelt.



Eine Lösung von 4-Phenylsemicarbazid in Alkohol wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Alkohol versetzt, wodurch sofort ein hellblauer Niederschlag gefällt wurde.

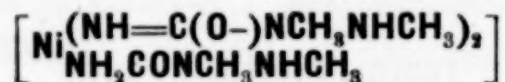
Gef. 12,94 % Cu Ber. 12,98 % Cu.

Ziemlich löslich in Wasser, sehr schwerlöslich in Alkohol.



1,5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1,5 g 2-Methylsemicarbazid wurden zusammen in 20 cm³ Wasser gelöst. Die dadurch gebildete dunkelblaue Lösung wurde mit 5 cm³ 2 n-NaOH versetzt, wodurch die Farbe in Dunkelrot umschlug. Durch Zusatz von 25 cm³ Alkohol zu dieser Lösung wurde allmählich ein feinkristallinischer, ziegelroter Niederschlag gefällt.

Gef. 24,81 % Ni Ber. 24,99 % Ni.



Diese Verbindung wird wesentlich leichter als die vorhergehende unter Bildung von Nickelhydroxyd zersetzt und konnte deshalb nur aus sehr konzentrierter Lösung erhalten werden: 1 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1,5 g 1,2-Dimethylsemicarbazid wurden zusammen in 2 cm³ Wasser gelöst und mit 1 cm³ 4 n-NaOH versetzt, wodurch die dunkelblaue Farbe in dunkelrot umschlug. Es wurden 5 cm³ Alkohol zugesetzt; hierdurch wurde kein Niederschlag gefällt, beim Stehen über H_2SO_4 wurden aber allmählich kleine granatroten Kristalle ausgeschieden.

Gef. 15,79 % Ni Ber. 16,04.

Die Verbindung wird immer in dieser Zusammensetzung erhalten, sie enthält also ein drittes Mol Semicarbazid. Diese Zusammensetzung ist recht eigentümlich, da das Nickel in den innerkomplexen Verbindungen sonst nicht die Koordinationszahl 6 anzunehmen vermag.



1,25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 1,3 g 1,2-Dimethylsemicarbazid wurden in 5 cm³ Wasser gelöst. Durch Zusatz von 10 cm³ Alkohol zu dieser Lösung wurde die Verbindung als ultramarinblaues Kristallpulver gefällt. Leicht löslich in Wasser.

Gef. 17,26 % Cu Ber. 17,38 %.



Eine Lösung von 0,6 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 cm³ Alkohol wurde zu einer heißen Lösung von 1 g 1,2-Dimethyl-4-Phenyl-thiosemi-

carbazid in 10 cm³ Alkohol gesetzt. Die ersten Kubikzentimeter der Nickellösung riefen eine blaue Farbe hervor, bei weiterem Zusatz wurde die Farbe nach braun geändert und war, wenn alles Nickelchlorid zugesetzt war, rein braun. Als bald begann die Ausscheidung eines zimtbraunen, in Alkohol schwerlöslichen Kristallpulvers.

Gef. 11,20 % Ni Ber. 11,29 %.

In Wasser ist die Verbindung mit blauer Farbe löslich. Nach den für die früher untersuchten Thiosemicarbazidverbindungen erhaltenen Ergebnissen wird diese und die obengenannte blaue Farbe durch den 3 Mol Thiosemicarbazid enthaltenden Komplex hervorgerufen.

Zusammenfassung

Die Semicarbazide bilden Komplexverbindungen, in welchen sie zwei Koordinationsstellen besetzen. Das Metall ist an das Sauerstoffatom und die Hydrazingruppe gebunden. Von Nickel wurden außer Verbindungen von den Typen $[\text{NiSem}_2]\text{X}_2$ und $[\text{NiSem}_3]\text{X}_2$ auch rote, innerkomplexe Verbindungen erhalten, welche sich von dem Semicarbazid durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Äquivalent Nickel ableiten.

Für den Einfluß der Stellung der Substituenten auf die Komplexbildungsfähigkeit der substituierten Semicarbazide wurden ähnliche Regeln erhalten, wie sie früher für die Thiosemicarbazide gefunden wurden.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1936.

Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. IV.

Doppelsalze mit Rubidium- und Cäsiumfluoberyllaten

VON NIRMALENDUNATH RÂY¹⁾

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurden Doppelfluoberyllate beschrieben, die den bekannten Doppelsulfaten vom Typus $M^I_2SO_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ entsprechen. Der überzeugendste Beweis für die Analogie zwischen Fluoberyllaten und Sulfaten wird geliefert durch die Bildung der Doppelfluoberyllate, die den Doppelsulfaten nicht nur im Typus der chemischen Formel entsprechen, sondern auch hinsichtlich der Löslichkeit, der Kristallform und mancher anderer Eigenschaften. Am bemerkenswertesten ist bei diesen Verbindungen ihr Isomorphismus mit den Doppelsulfaten, der auch für die einfachen Fluoberyllate³⁾ experimentell nachgewiesen wurde.

In den früher beschriebenen Doppelsalzen waren neben den Fluoberyllaten von Cu, Zn, Cd, Mg, Fe^{II}, Co oder Ni die Fluoberyllate von Kalium oder Ammonium enthalten. Magnesium liefert kein Doppelsalz, da sich sehr leicht das unlösliche Magnesiumfluorid bildet, wenn eine Fluoberyllatlösung mit einem Magnesiumsalz versetzt wird.

Bei den Doppelsulfaten beobachtete TUTTON⁴⁾, daß die cäsiumhaltigen Verbindungen am leichtesten gebildet werden und sich am besten in Kristallen erhalten lassen, während die entsprechenden Kaliumsalze am schlechtesten kristallisieren und die Rubidiumverbindungen eine mittlere Stellung einnehmen. Diese Reihenfolge stimmt mit der Folge der Atomgewichte dieser Elemente überein, sowie auch mit der Reihe der Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser. Ammoniumsulfat verhält sich sehr ähnlich dem Rubidiumsulfat. Die Löslichkeiten der Fluoberyllate von K, Rb und Cs haben dieselbe Reihenfolge wie die Löslichkeiten der entsprechenden Sulfate.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ N. RÂY, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 209.

³⁾ N. RÂY, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 289; **205** (1932), 257.

⁴⁾ A. E. TUTTON, Journ. chem. Soc. **63** (1893), 414.

Ammoniumfluoberyllat ist löslicher als Kaliumfluoberyllat. Bei der Herstellung der Doppelfluoberyllate fand man, daß Kaliumfluoberyllat nur in wenigen Fällen Doppelsalze liefert; wegen seiner geringen Löslichkeit hat es große Neigung, sich allein abzuscheiden aus einer Lösung, die neben K_2BeF_4 das Fluoberyllat einer der erwähnten zweiwertigen Metalle enthält; Ammoniumfluoberyllat liefert dagegen leicht Doppelsalze. Wegen der Analogie mit den Doppelsulfaten war zu erwarten, daß Doppelfluoberyllate mit Rubidium oder Cäsium besser zu erhalten sein würden als die mit Kalium. Diese Erwartung hat sich erfüllt, und die vorliegende Mitteilung enthält Angaben über Doppelfluoberyllate mit Rubidium und Cäsium.

Alle diese Verbindungen entsprechen der Formel $M_2^I BeF_4 \cdot M^{II} BeF_4 \cdot 6H_2O$, in denen $M^I = Rb$ oder Cs und $M^{II} = Fe^{II}, Ni, Co, Cu, Zn$ oder Cd . Sie bilden eine isomorphe Gruppe von Doppelsalzen, welche mit den von LOCKE und TUTTON sorgfältig untersuchten Doppelsulfaten verglichen werden können. Die hier beschriebenen Doppelfluoberyllate haben sich als isomorph mit den Doppelsulfaten erwiesen, und es können immer Mischkristalle erhalten werden, in denen die SO_4^{--} -Gruppen durch die BeF_4^{--} -Gruppen ersetzt sind.

Die beschriebenen Verbindungen sind alle in Wasser löslich und können aus diesem durch Verdampfen über konzentrierter Schwefelsäure umkristallisiert werden. Die verdünnten Lösungen lassen sich jedoch nicht kochen, ohne daß basische Salze der zweiwertigen Metalle gefällt werden.

Die Dichten der Doppelsalze wurden bei $30^\circ/4^\circ$ bestimmt; aus ihnen sind die Molarvolumina berechnet worden. Diese stimmen mit den Molarvolumina der Doppelsulfate überein.

Versuchsergebnisse

Nickel-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Die Darstellung dieser Verbindung ist in der früheren Mitteilung beschrieben worden. Die Dichte bei $30^\circ/4^\circ$ beträgt 2,4130; hieraus folgt das Molarvolumen 210,40. Über Schwefelsäure verliert das feingepulverte Salz kein Wasser, dagegen gibt es dies bei 100° allmählich ab. Die letzten Spuren Wasser sind nur schwierig zu entfernen, und man muß zu diesem Zweck stundenlang auf 115 bis 120° erwärmen. Hierbei werden Dämpfe von HF nicht abgegeben, so daß also nur H_2O entwichen ist. Nach vollkommener Entwässerung hat die grüne Nickelverbindung hellgelbe Färbung angenommen.

Gefunden wurde ein Wasserverlust von 20,92%; für die völlige Entwässerung von $\text{NiBeF}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich: 21,29%.

Der Rückstand hat demnach die Zusammensetzung $\text{NiBeF}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{BeF}_4$.

Kobalt-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Die Verbindung wurde genau so hergestellt wie das entsprechende Nickelsalz und zwar aus Kobaltfluoberyllat und Rubidiumfluoberyllat.

Gef.	3,63% Be	11,54% Co	33,47% Rb
Ber. für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,55% Be	11,60% Co	33,64% Rb.

Die Dichte des Stoffes bei 30°/4° ist 2,5117, das Molekularvolumen beträgt demnach 202,23. Das Salz bildet Mischkristalle mit $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bei mehrtägigem Aufbewahren des feingepulverten Salzes über Schwefelsäure im Exsikkator findet kein Gewichtsverlust statt, bei 100° wird das Wasser jedoch vollständig abgegeben, wobei aber Säuredämpfe nicht entweichen. Die letzten Wasserspuren werden nur schwierig entfernt, und ein völlig entwässertes Produkt kann nur enthalten werden, wenn man mehrere Stunden auf 115–120° erhitzt.

Der Wassergehalt betrug 20,9%, während sich für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CoBeF}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 21,28% H_2O berechnen. Der Rückstand hat demnach die Zusammensetzung $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CoBeF}_4$.

Zink-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Eine Lösung von Zinkfluoberyllat wurde hergestellt durch doppelte Umsetzung von bekannten Mengen Zinkchlorid und Silberfluoberyllat in der Kälte. Nach dem Abfiltrieren des gefällten Silberchlorides löste man im Filtrat eine äquimolekulare Menge Rubidiumfluoberyllat und ließ die klare Lösung langsam über Schwefelsäure im Exsikkator verdampfen. Nach wenigen Tagen hatten sich große farblose Kristalle gebildet, die abfiltriert und in der üblichen Weise getrocknet wurden.

Gef.	3,53% Be	12,79% Zn	33,18% Rb
Ber. für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{ZnBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,50% Be	12,71% Zn	33,22% Rb.

Das Salz gibt mit den entsprechenden Doppelsulfaten Mischkristalle. Die Dichte beträgt bei 30°/4° 2,5493, und das Molekularvolumen ist demnach 201,78. Das gepulverte Salz verliert über Schwefelsäure im Vakuum das Wasser nur langsam, schnell aber beim Erhitzen auf 100°. Es ist sehr schwierig, die letzten Wasserspuren zu entfernen, selbst wenn man auf 120° erhitzt. Gefunden

wurden 20,44% H_2O , während sich für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{ZnBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 21,01% H_2O berechnen. Der Rückstand ist angenähert $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{ZnBeF}_4$.

Kupfer-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Man löste äquimolekulare Mengen von Kupferfluoberyllat-5-Hydrat und Rubidiumfluoberyllat in der kleinstmöglichen Menge von kaltem Wasser und ließ die Lösung langsam über Schwefelsäure im Exsikkator verdunsten. Die konzentrierte Lösung schied große blaue Krystalle ab, die man abfiltrierte, durch Pressen zwischen Fließpapier und schließlich an der Luft trocknete.

Gef.	3,50% Be	12,42% Cu	33,30% Rb
Ber. für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CuBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,51% Be	12,40% Cu	33,33% Rb.

Eine verdünnte Lösung des Salzes setzt leicht wenig lösliche basische Verbindungen ab, besonders beim Erwärmen. Die Dichte des Salzes bei 30°/4° ist 2,5683; ihr Molekularvolumen beträgt demnach 199,58. Das gepulverte Salz gibt im Vakuum über Schwefelsäure nur sehr langsam Wasser ab, bei 100° verliert es aber schnell fast 6 Mole H_2O . Nur die letzten Wasserspuren werden schwierig abgegeben. HF geht nicht fort. Die gefundene Wassermenge beträgt 20,26%, während sich für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CuBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 21,08% berechnen. Der Rückstand entspricht demnach ungefähr der Zusammensetzung $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CuBeF}_4$.

Cadmium-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Eine Lösung von Cadmiumfluoberyllat wurde hergestellt durch doppelte Umsetzung zwischen Lösungen aus berechneten Mengen Cadmiumchlorid und Silberfluoberyllat. In dem Filtrat von Silberchlorid wurde die erforderliche Menge Rubidiumfluoberyllat gelöst, und dann ließ man die Flüssigkeit langsam über Schwefelsäure im Exsikkator verdampfen. Nach einigen Tagen erhielt man große durchsichtige Kristalle des Doppelsalzes, die man wie üblich abfiltrierte und trocknete.

Gef.	3,26% Be	20,14% Cd	30,50% Rb
Ber. für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CdBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,21% Be	20,02% Cd	30,43% Rb.

Die Dichte des Doppelsalzes ist bei 30°/4° 2,7164 und daher das Molekularvolumen 206,68,

Wenn man das feingepulverte Salz über Schwefelsäure aufbewahrt, erhält man ein Doppelsalz mit 1 H_2O . 0,0372 g 6-Hydrat gaben einen Rückstand von 0,2579 g nach Entwässerung über Schwefelsäure. Es beträgt also der Wasserverlust 16,05%, während sich

für $5\text{H}_2\text{O}$ 16,05% berechnet. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist daher $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CdBeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei 100° tritt ein weiterer Verlust von Wasser ein; es ist jedoch schwierig, selbst nach längerem Erhitzen auf 120° das wasserfreie Salz zu erhalten.

Ferro-Rubidiumfluoberyllat-6-Hydrat

Eine gewogene Menge von reinem Eisenpulver und die berechnete Menge von Berylliumoxyd wurden in verdünnter Fluorwasserstoffsäure gelöst, so daß die Flüssigkeit nur ganz schwach sauer gegen Lackmus war. Nach Zusatz der erforderlichen Menge Rubidiumfluoberyllat wurde die heiße Lösung schnell filtriert, mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und in Eis gekühlt. Man erhielt feine Kristalle des Doppelsalzes von fast weißer Farbe. Sie wurden schnell abfiltriert und zunächst zwischen Filtrierpapier und dann an der Luft getrocknet. Gefunden wurden 1. 11,04% Fe, 2. 11,09% Fe; für $\text{Rb}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{FeBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 11,11% Fe. Das Salz ist sehr unbeständig und oxydiert sich schnell durch den Sauerstoff der Luft.

Nickel-Cäsiumfluoberyllat-6-Hydrat

Das Doppelsalz wurde aus Cäsiumfluoberyllat und Nickelfluoberyllat in derselben Weise erhalten, wie das entsprechende Rubidiumsalz.

Gef.	3,02% Be	9,71% Ni	43,64% Cs
Ber. für $\text{Cs}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,99% Be	9,74% Ni	44,09% Cs.

Die Dichte des Salzes bei $30^\circ/4^\circ$ ist 2,8206 und daher das Molekularvolumen 213,58.

Die feingepulverte Verbindung gibt im Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure kein Wasser ab, wird aber bei 150° fast vollständig entwässert.

Zusammenfassung

Die 6-Hydrate der Doppelfluoberyllate $\text{M}_2^{\text{I}}\text{BeF}_4 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{BeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}$ und $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Co, Zn, Cu, Cd}$ und Fe^{II}) wurden beschrieben; auch $\text{Cs}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist erhalten worden. Diese Doppelsalze sind Analoga der von LOCKE und TUTTON untersuchten Doppelsulfate; Zusammensetzung und Eigenschaften beweisen die Analogie des BeF_4^- -ions mit dem SO_4^{2-} -ion.

Aus den Dichten der Doppelsalze bei $30^\circ/4^\circ$ wurden die Molekularvolumina berechnet, die denen der Doppelsulfate entsprechen.

Rajshahi (Bengal), India, Government College.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1936.

Zur Frage nach der Zusammensetzung des Titannitrids

Von E. A. OSTROUMOW

Über die Zusammensetzung der Titannitride ist bis heute noch nicht volle Klarheit erlangt worden. In der vorliegenden Abhandlung werden die Resultate der Untersuchung über die Zusammensetzung von im Laboratorium hergestellten Titannitridpräparaten mitgeteilt. Zur Herstellung dieser Verbindungen wurde TiO_2 in einer Ammoniakatmosphäre anfangs bei $1200-1300^\circ$ und darauf unter allmählicher Temperaturerniedrigung, bei 800° erhitzt.

Die Literaturangaben über die Zusammensetzung der Titannitride sind widersprechend. ABEGG¹⁾ gibt die Existenz der Verbindung Ti_2N_2 an, Ti_3N_4 als hypothetisch. D. J. MENDELEJEFF²⁾ gibt die Formeln TiN_2 , Ti_3N_4 und Ti_5N_6 an und ergänzt sie mit einer kurzen Beschreibung der Eigenschaften der diesen Formeln entsprechenden Stoffe. Auch im GMELIN-KRAUT³⁾ sind eine Reihe von Titannitriden angegeben.

Aus der Literatur sind Nitride mit folgenden Stickstoffgehalten bekannt:

$\text{Ti}_2\text{N}_2 - 22,61\%$	$\text{Ti}_3\text{N}_4 - 27,9\%$
$\text{Ti}_5\text{N}_6 - 25,84\%$	$\text{TiN}_2 - 33,73\%$

Die Nitride, welche von uns aus TiO_2 hergestellt und untersucht wurden, enthielten sicher gewisse Beimischungen von Titanoxiden, da die Reaktion der Synthese beim Erhitzen von TiO_2 in einer Ammoniakatmosphäre nicht bis zu Ende verläuft.

Bei der Untersuchung wurde von uns der folgende Arbeitsweg eingeschlagen.

1. Bestimmung des gesamten Titangehaltes.
2. Bestimmung des Stickstoffs.
3. Bestimmung des an Sauerstoff gebundenen Titans (TiO_2).

Aus der Differenz der entsprechenden Analysedaten ergibt sich die Menge des am Stickstoff gebundenen Titans.

¹⁾ R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie.

²⁾ D. J. MENDELEJEFF, „Grundlagen der Chemie“ (russ.).

³⁾ GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie.

Bei der Bestimmung des gesamten Titangehaltes begegneten uns keine Schwierigkeiten. Der gesamte Titangehalt wurde nach der Methode von SOMEYA¹⁾ volumetrisch ermittelt. Die Zersetzung des Nitrids wurde beim Erhitzen mit $K_2SO_4 + H_2SO_4$ und die Reduktion mit Zinkamalgam im Apparat von SOMEYA durchgeführt²⁾.

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach der Kjildalmethode; das Nitrid wurde mit $H_2SO_4 + K_2SO_4$ aufgeschlossen und aus dem gebildeten $(NH_4)_2SO_4$ das Ammoniak nach der üblichen Weise mit NaOH-Lösung verdrängt.

Bestimmung des mit Sauerstoff gebundenen Titans

Die Bestimmung des TiO_2 in Anwesenheit von Titannitrid stößt auf mancherlei Schwierigkeiten. Beim Erhitzen von TiO_2 im Wasserstoffstrom wird das Dioxyd nicht bis aufs metallische Titan reduziert, sondern es entsteht ein Gemisch von niederen Oxyden; demnach kann aus der Menge des dabei gebildeten Wassers keine Entscheidung über den Sauerstoffgehalt im Reaktionsprodukt getroffen werden.

Die Frage über die Bestimmung von TiO_2 in den Titancarbiden wurde von N. P. WOROBJOWA, welche zu diesem Ziele die Methode der Chlorierung herangezogen hatte, erfolgreich gelöst. Nach diesem Verfahren wird das mit Kohlenstoff gebundene Titan in die leichtflüchtige Verbindung $TiCl_4$ übergeführt, während das TiO_2 in unveränderter Form zurückbleibt. Für die Bestimmung der Nitride wurde von N. P. WOROBJOWA dieselbe Methode erprobt und dabei festgestellt, daß die Nitride ebenfalls chloriert und in Form von $TiCl_4$ verflüchtigt werden können.

Da wir diese Methode zu gebrauchen beabsichtigen, wurde sie von uns, von der quantitativen Seite, einer näheren Untersuchung unterworfen. Der Chlorierungsapparat bestand aus einem hochschmelzbaren Glasrohr, das von der einen Seite mit der Vorlage verbunden war und durch dessen anderes Ende ein mit Porzellanhülse geschütztes Thermopaar und das Zuleitungsrohr für Chlor mittels eines Pfropfens eingesetzt waren. Auf dem Wege ins Reaktionsrohr passierte das Chlor die Trockengeräte und einen Druck-

¹⁾ K. SOMEYA, The science reports of the Tohoku imp. univ. I, 14 (1925), 47—61; Chem. Zbl. 1925, II, 961 und T. NAKAZONO, The science reports of the Tohoku imp. univ. 14 (1925), 109—117; Chem. Zbl. 1925, II, 1780.

²⁾ Über die Arbeit mit der vereinfachten Vorrichtung von SOMEYA vgl. E. A. OSTROUMOW, Sawodskaya Laboratoria (russ.), 7 (1935), 754—757.

ausgleicher. Nach W. RANGO und R. JAHN¹⁾ reagiert TiO_2 mit Chlor unter merklicher Bildung von TiCl_4 nur bei der Temperatur über 800° . Es mußte nun das Verhalten der niederen Titanoxyde bei der Chlorierung näher untersucht werden.

Die Einwaage von gut geglühtem TiO_2 wurde im Quarzschiffchen bei $650\text{--}700^\circ$ im Wasserstoffstrom bis auf die niederen Oxydformen reduziert. Nach Abkühlen des Reaktionsproduktes im Wasserstoffstrom wurde es in demselben Schiffchen ins Chlorierungsrohr eingesetzt und 30 Minuten bei 300° chloriert. Darauf wurde im Muffelofen geglüht bis zur vollständigen Überführung der unteren Titanoxyde in TiO_2 . Nach dieser Behandlung konnte keine nennenswerte Gewichtsänderung festgestellt werden.

Es liegt nahe, daraus zu schließen, daß die niedrigeren Titanoxyde bei 300° praktisch nicht, bzw. nur in geringem Maße chloriert werden, so daß dieser Umstand ohne Einfluß auf die Resultate bleibt.

Die Versuche der Chlorierung des Titannitrides wurden folgendermaßen durchgeführt. Anfangs wurde die Temperatur vorsichtig bis zur Bildung von TiCl_4 gesteigert; meistens konnte man das Auftreten von TiCl_4 -Kondensat bei 220° beobachten. Die Temperatur wurde dann weiter ebenso langsam bei $250\text{--}300^\circ$ erhöht, bis die Bildung von TiCl_4 zu Ende kam; bei diesen Bedingungen wurde das Schiffchen noch 5 Minuten erhitzt und nach dem Abkühlen im Chlorstrom im Rückstand das Titan nach der obenerwähnten Methode bestimmt. Nach dieser Behandlung wiesen die Reaktionsprodukte stets einen schwach grauen Stich auf. Die Untersuchung zeigte in den Rückständen die Abwesenheit von Stickstoff. Beim Glühen blieb ihr Gewicht praktisch konstant. Daraus geht hervor, daß in den Reaktionsprodukten die unteren Titanoxyde fehlen, bzw. nur in der geringsten Menge vorhanden sein können.

Der Titangehalt in den Glührückständen betrug: 4,80, 4,82, 4,70, 5,10 v. H. Der durchschnittliche Titangehalt beträgt 4,84 v. H.

Die Chlorierung während 3—4 Stunden bei etwa 600° ergab schwach gelbe Rückstände, deren Titangehalte ungeändert geblieben waren (im Mittel 4,84 v. H.).

Man kann annehmen, daß das Titan in den Chlorierungsrückständen hauptsächlich in Form von TiO_2 vorliegt. In diesem Falle läßt sich die Sauerstoffmenge wie folgt berechnen:

$$\frac{4,84 \cdot 32}{47,9} = 3,23 \% \text{ O}_2.$$

¹⁾ WALTER KANGO u. RICHARD JAHN, „Einwirkung von Chlor auf Metalle“. Z. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933), 325.

Zur Kontrolle wurde das Titannitrid einer Totalanalyse unterworfen. Die Differenz zwischen 100% und der Summe von Prozentgehalten, welche im Resultate der Analyse erhalten wurden, betrug annähernd 3%. Daraus folgt, daß mit Rücksicht auf die einzelnen Analysenfehler der wirkliche Sauerstoffgehalt dem berechneten (3,23%) sehr nahe kommt.

Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse können folgende Schlüsse über die Zusammensetzung des untersuchten Titannitridpräparats gemacht werden:

Gesamtgehalt des Titans 72,25%

Gehalt des an Sauerstoff gebundenen Titans . . 4,84%

Daraus ergibt sich für den mit Stickstoff in Form von Nitrid gebundenen Titangehalt $72,25\% - 4,84\% = 67,41\%$. In der untersuchten Probe ist demzufolge der Gehalt an reinem Titannitrid mit Rücksicht auf den Stickstoffbefund, welcher 14,82% ausmachte, $67,41\% + 14,82\% = 82,23\%$.

Der Stickstoffgehalt des untersuchten Titannitrids läßt sich aus folgenden Daten leicht berechnen:

Stickstoffgehalt in der Probe . . 14,82%

Nitridgehalt „ „ „ . . 82,23%

Daraus ergibt sich für das reine Titannitrid der Stickstoffgehalt zu: 18,0%. Da die Verbindung Ti_2N_3 22% Stickstoff enthalten muß, so entspricht das gewonnene Nitrid einer anderen Formel mit geringerem Stickstoffgehalt, oder es stellt ein Gemisch verschiedener Nitride dar. Die gewonnenen Nitridpräparate haben das Aussehen brauner Pulver; jedoch unter dem Mikroskop sind einzelne goldige Kristalle zu bemerken, was im Einklang mit den Literaturangaben steht.

Zur genaueren Prüfung der von uns angenommenen Arbeitsmethode, deren ausführliche Beschreibung weiter unten angegeben ist, wurde noch ein weiteres, aus dem Betriebe herstammendes Muster der Untersuchung unterworfen.

Die Analyse ergab:

Gesamtgehalt des Titans 61,16%

Gehalt des an Sauerstoff gebundenen Titans . . 15,37%

Stickstoffgehalt 16,58%

Der Gehalt des an Stickstoff gebundenen Titans läßt sich aus der Differenz zu: $61,16\% - 15,37\% = 45,79\%$ berechnen.

Der Nitridgehalt im Präparat ist gleich:

$$45,79\% + 16,58\% = 62,37\%.$$

Das reine Nitrid enthält demnach 25,58% Stickstoff.

Auf Grund dieser Analysenergebnisse kann man für dieses Nitridpräparat eine der am Anfang dieser Abhandlung angegebenen Bruttoformeln annehmen, und zwar: Ti_5N_6 , die dem theoretischen Stickstoffgehalt — 25,84% entspricht.

Die Methode der Analyse von Titannitrid

Bestimmung des gesamten Titangehaltes im Nitrid

Eine Einwaage von etwa 0,2—0,3 g Präparat wird im SCHOTTschen Kolben oder Pyrexkolben beim Erwärmen auf dem Asbestnetz mit 25—30 cm³ Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84), die mit 10 g K_2SO_4 versetzt ist, aufgeschlossen. Die Behandlung dauert so lange, bis die Flüssigkeit vollständig klar wird; in Einzelfällen bleibt die Flüssigkeit dauernd trübe; dann ist es ratsam, das Reaktionsgemisch mit noch etwas K_2SO_4 zu versetzen und die Erwärmung fortzusetzen. Nachdem die Zersetzung beendet ist, wird abgekühlt und vorsichtig unter stetem Umrühren mit kaltem Wasser, welches in kleinen Portionen eingetragen wird, verdünnt. Wenn dabei Hydrolyse eintritt, so wird der Niederschlag durch Zugabe von etwas H_2SO_4 wieder aufgelöst. Die klare Flüssigkeit wird darauf in einen 200 cm³ fassenden Maßkolben eingegossen, bis zum Strich nachgefüllt und im aliquoten Teil der Lösung das Titan nach der Methode von SOMEYA bestimmt. Reduktion mittels Zinkamalgams und Titration in CO_2 -Atmosphäre mit 0,01 n- KMnO_4 -Lösung). 1 cm³ der 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,000481 g Ti.

Bestimmung des Stickstoffs

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach der Methode von KJELDAHL. Die Einwaage von etwa 0,5 g Nitrid wurde in der oben geschilderten Weise aufgeschlossen. Der Stickstoff wurde dabei in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ übergeführt. Die Lösung wurde im Destillierkolben mit Natronlaugelösung versetzt und das Ammoniak abdestilliert. Das ammoniakhaltige Destillat wurde in titrierter Schwefelsäure aufgefangen ¹⁾.

Bestimmung des mit Sauerstoff gebundenen Titans

Nachdem die Einwaage von etwa 0,7—0,9 g des Nitrids in einem geglühten und gewogenen Quarzschiffchen ins Rohr des Chlorierungsapparats eingesetzt ist, wird die Luft aus dem gesamten Gerät durch trockenes Chlorgas während 5 Minuten verdrängt.

¹⁾ G. LUNDELL, J. HOFFMANN, H. BRIGHT, Chemical analysis of iron and steel. New York, John Wiley and Sons (1931).

Darauf beginnt man, das Rohr unter gleichzeitigem ununterbrochenen und gleichmäßigen Durchblasen von Chlor auf einem elektrischen Röhrenofen oder Gasbrenner zu erhitzen. Die Reaktion der Chlorierung beginnt bei etwa 220° ; die Temperatur wird vorsichtig erhöht, mit Rücksicht auf die Gleichmäßigkeit der TiCl_4 -Destillation. Nachdem die Chlorierung beendet ist (kein TiCl_4 tropft mehr in die Vorlage), was meistens bei 280° stattfindet, wird noch 3 Minuten erhitzt, alsdann der Ofen ausgeschaltet und nach Abkühlen im Chlorstrom das Schiffchen zur Kontrolle gewogen.

Der Rückstand nach der Chlorierung, welcher aus Titanoxyden besteht, wurde in einem Kölbchen mit $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (1,84) und 10 g K_2SO_4 bis zur vollen Klarheit der Flüssigkeit gekocht und in einem Maßkolben quantitativ übertragen. Im aliquoten Teil der Lösung wurde das Titan nach SOMEYA bestimmt.

Zusammenfassung

Auf Grund der gesamten Untersuchungsergebnisse kann nicht genügend Klarheit über die Zusammensetzung von Titannitriden geschaffen werden.

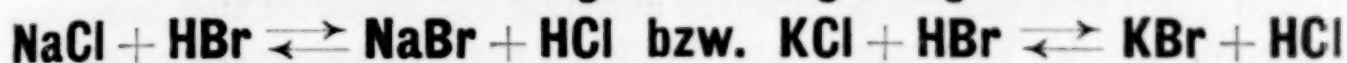
Nach der vorgeschlagenen Arbeitsmethode läßt sich in „technischen“ Nitridpräparaten die Menge von TiO_2 getrennt von der Titan- und Stickstoffmenge, welche in Form von Nitriden vorliegt, quantitativ bestimmen. Aus den letzten Daten kann leicht die Bruttoformel von Titannitrid durch einfache Berechnung ermittelt werden. Ein Gemisch von Titannitriden kann nach dem geschilderten Verfahren nur summarisch bestimmt werden, da ja die Frage der Trennung verschiedener Nitride aus ihrem Gemisch und ihre Einzelbestimmung zur Zeit noch nicht gelöst ist. Aus diesem Grunde erweist sich die Feststellung einer Formel als unmöglich. Die Resultate der Untersuchung von zwei Proben von Titannitriden erlauben für das eine von ihnen die Formel Ti_5N_6 anzunehmen. Die Analysenbefunde der anderen Probe entsprechen nicht einer einfachen Formel, diese Probe kann eine Mischung zweier Nitride sein.

Herrn Prof. Dr. N. J. TSCHERWJAKOFF bin ich für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchung meinen besten Dank schuldig.

Moskau (U. S. S. R.).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1936.

Über die heterogenen Gasgleichgewichte



Von K. JELLINEK, W. WLODARSKI und TH. ARCZYNSKI

Mit einer Figur im Text

Zweck der vorliegenden Arbeit war das Studium der heterogenen Gleichgewichte, die sich bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf geschmolzenes NaBr bzw. KBr einstellen. Zur Ermittlung des Gleichgewichtes wurde die dynamische Methode verwendet. Es wurde über geschmolzenes NaBr + NaCl bzw. KBr + KCl, das sich in einem elektrisch geheizten Ofen befand, Chlorwasserstoffgas bzw. HCl + HBr mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten geleitet, die volumprozentische Zusammensetzung des abziehenden Gases ermittelt und das Gleichgewicht sowohl von der HCl- als HBr-Seite auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert.

Apparatur und Arbeitsweise

Chlorwasserstoffgas wurde durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Salmiak in einem Kipp entwickelt. Der Chlorwasserstoff passierte zunächst eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 , dann die Kapillare eines Kapometers, an deren Enden ein mit Paraffinöl gefülltes Manometer lag. Das Manometer ist nur ein ungefähres Maß für die momentane Strömungsgeschwindigkeit. (Der Wert der durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Summe der passierten Volumina HCl + HBr dividiert durch die Versuchsdauer.) Sodann passierte das Chlorwasserstoffgas zur nochmaligen Trocknung eine Röhre mit P_2O_5 .

Zu den Versuchen wurden zwei Öfen verwendet, die hintereinander geschaltet waren. Der eine diente zur Erreichung des ungefähren Gleichgewichtes, d. h. zur Erzielung einer ungefähr richtigen HCl/HBr-Gleichgewichtsmischung, welche die Schmelzen im zweiten Ofen fast unverändert läßt. Bei den Versuchen von der HBr-Seite wurde der Vorschaltofen auf höhere Temperatur erhitzt, damit die abziehenden Gase an HBr reicher wurden und in dem zweiten Ofen sich das Gleichgewicht von der HBr-Seite einstellte. Der Reaktionsofen war ein elektrisch geheizter Nickelchromdrahtofen von 60 cm Länge, der in der Mitte eine auf etwa 3° konstante Temperaturzone von 14 cm aufwies. Das Reaktionsrohr bestand aus Pythagorasmasse und hatte einen inneren Durchmesser von 2 cm. Seine beiden Enden wurden mit wasserdurchflossenen Bleischlangen gekühlt. Um die Strömungsgeschwindigkeit der Gase in den Zonen variabler Temperatur zu erhöhen und Wirbel zu vermeiden, wurden die Enden des

Reaktionsrohres durch kapillar durchbohrte Füllrohre aus hart gebranntem Porzellan ausgefüllt. Die Salzschnmelzen befanden sich in drei Schiffchen in der Mitte des Ofens. Um möglichst viel Schmelze in die Schiffchen zu bekommen, wurde folgendermaßen verfahren. Die für die Schmelzen berechnete Menge der reinen Salze wurde genau abgewogen und gut vermischt, die Salzmischungen in Schiffchen gefüllt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr unter Durchleiten von trockenem Stickstoff vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Nach dem Abkühlen wurde nochmals frische Substanz aufgefüllt und wiederum zum Schmelzen gebracht. Bei der Verwendung von Schiffchen aus Pythagorasmasse besaß die Schmelze die Eigenschaft, bei der langen Dauer der Versuche langsam über den Schiffchenrand hinweg nach außen zu kriechen. Durch Anwendung von glasierten Porzellanschiffchen wurde dieser Übelstand beseitigt. Ein Auftreten von Salzkondensaten in der Abkühlungszone war in keinem Falle zu beobachten. Zur Temperaturmessung dienten zwei Thermoelemente, die mit dem Schwefelsiedepunkt (444°C) und NaCl-Schmelzpunkt (800°) geeicht wurden. Bei allen Versuchen befanden sich dieselben außerhalb des Reaktionsrohres in der Ofenmitte. Als Bindemittel des Porzellanrohres mit den Glasteilen der Apparatur diente Marineleim. An das Reaktionsrohr war ein Dreiweghahn angesetzt, an welchem mittels Schliff ein Absorptionsgefäß angeschlossen wurde, während durch die andere Öffnung des Dreiweghahnes das Gas in die Atmosphäre gelassen werden konnte. Um während des Versuchs ein Zurücksteigen der Lauge in das Reaktionsrohr zu verhüten, wird mit dem abziehenden Gasgemisch ein trockener H_2 -Strom von etwa gleicher Strömungsgeschwindigkeit in die Vorlage geschickt. Für diesen Zweck ist am Dreiweghahn ein T-Stück vorgesehen.

Die Versuche zur Messung der Gleichgewichte wurden nun folgendermaßen ausgeführt.

Man läßt HCl über das $\text{NaBr} + \text{NaCl}$ bzw. $\text{KBr} + \text{KCl}$ strömen, bis das Reaktionsrohr genügend ausgespült ist, d. h. die gesamte Luft aus dem System verdrängt ist, dann fängt man an, den Ofen zu heizen. Nachdem die Temperatur konstant geworden ist, stellt man eine konstant bleibende Strömungsgeschwindigkeit des Gases ein. Nun öffnet man den H_2 -Kipp und läßt das Gas durch das T-Stück langsam in das Absorptionsgefäß. Man öffnet dann den Dreiweghahn zur Vorlage und läßt für eine bestimmte Zeit das Gas von der Lauge absorbieren. Es ist bei den endgültigen Versuchen unbedingt jede Feuchtigkeit im Reaktionsrohr zu vermeiden, da sonst undefinierbare Mengen HCl - und HBr -Gas der Messung entzogen werden.

Analytisches

Die analytische Arbeit bestand in der Bestimmung des Verhältnisses $\text{Cl}:\text{Br}$ in der Gasphase. Für diese Analyse wurde die elektrometrische Methode angewandt. Bei der Analyse wurde folgendermaßen verfahren.

Der Inhalt des Absorptionsgefäßes wurde mit $n/10\text{-HNO}_3$ neutralisiert und auf 250 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden je nach der Menge von $\text{HCl} + \text{HBr}$ $50\text{--}100\text{ cm}^3$ abpipettiert und in ein 400 cm^3 -Becherglas gefüllt. Die Meßapparatur wurde wie üblich zusammengestellt. In das Becherglas tauchte ein Silberblech, das als Indikatorelektrode diente, die zweite Elektrode befand sich in einer Glasröhre, die mit gesättigter KNO_3 -Lösung gefüllt war. Im unteren

Teil war AgCl aufgeschichtet. Die Röhre selbst wurde mit einem porösen Tonstopfen mittels Gummistopfen verschlossen. Als Elektrode diente wieder ein Ag-Draht, der bis in das AgCl hineinreichte. Als Messinstrument wurde ein empfindliches Voltmeter benutzt, wie es für die Thermoelementmessung gebraucht wird, ein Widerstand von 10000 Ohm wurde dem Meßinstrument vorgeschaltet. Das Instrument wird während der Titration nur als Strommesser verwendet. Seine Ausschläge sind der elektromotorischen Kraft zwischen den beiden Ag-Elektroden proportional. Vor der Titration hat die elektromotorische Kraft bzw. der Strom eine bestimmte Stärke. Der damit proportionale Ausschlag sinkt aber in dem Maße ab, wie die Titrierflüssigkeit ($n/10\text{-AgNO}_3$) zufließt. Der Ausschlag kehrt im Laufe der Titration sein Vorzeichen um. Während der Titration muß man die Mengen Meßflüssigkeit und die am Instrument abgelesenen Ausschläge feststellen. Man bildet dann den Differenzquotienten $\frac{\text{Skalenteile}}{\text{cm}^3}$ und trägt ihn graphisch auf. Dieser Quotient zeigt ein Maximum beim Äquivalenzpunkt der Br' - und Cl' -Fällung.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	
Mengen Cl' und Br' cm^3 Lösung	Theoretischer Wert für Br' Cl' $\text{cm}^3 \text{AgNO}_3$		Gefundener Wert für Br' Cl' $\text{cm}^3 \text{AgNO}_3$		Abweichung beim Br' Cl' in %	
10 cm^3 NaBr 10 cm^3 NaCl	17,30	17,30	17,41	17,22	+ 0,58	− 0,46
6 cm^3 NaBr 14 cm^3 NaCl	10,38	24,22	10,45	24,15	+ 0,70	− 0,29
2 cm^3 NaBr 18 cm^3 NaCl	3,46	31,14	3,51	31,10	+ 1,2	− 0,13

Die Frage nach der Genauigkeit der Methode kann indes nur bedingt als befriedigend beantwortet werden. Wenn man mit einer AgNO_3 -Lösung bestimmten Gehaltes abpipettierte Mengen Chlorid- und Bromidlösungen einzeln elektrometrisch titriert, so erhält man die Wirkungswerte der Lösungen. Titriert man darauf die gemischten Lösungen, so findet man die in Tabelle 1, Spalte 4 und 5 notierten Kubikzentimeter AgNO_3 -Lösung, die für die in Spalte 1 aufgezeichneten Kubikzentimeter Chlorid- und Bromidlösung verbraucht werden; in Spalte 2 und 3 stehen die aus den Einzelhalogentitrationen ermittelten Wirkungswerte. Bei äquivalenten Mengen von Chlorid und Bromid beträgt der Fehler $\frac{1}{2}\%$ und steigt bis zu 1% , wenn die Menge an Br auf 10% sinkt. Der Fehler rührt von der Kleinheit der Br-Menge her¹⁾.

Sehr wichtig für die potentiometrische Halogentitration ist die Zugabe von gewissen Substanzen, die eine kolloide Bildung von Ag-Halogeniden verhindern und damit eine schärfere Trennung der Wendepunkte bewirken. Die Silber-

¹⁾ Bei viel Cl' und wenig Br' wurde die Lösung im Scheidetrichter mit $25 \text{ cm}^3 \text{CS}_2$ und festem Ammonpersulfat versetzt, wobei das ausgeschiedene Br_2 in den CS_2 geht. Dann wurde noch 3mal mit CS_2 ausgeschüttelt und das Extraktionsprodukt mit schwefelsaurer KJ-Lösung versetzt und das J_2 mit Thio-sulfat titriert. Der gesamte Halogengehalt wurde in einer anderen Probe der Lösung potentiometrisch bestimmt.

halogenide sind negative Kolloide, die durch mehrwertige Kationen ausgeflockt werden. Die Oberfläche des Kolloides wird durch eine solche Fällung verkleinert und damit die Absorptionerscheinungen, welche Oberflächenwirkungen sind, und die für die trägere Potentialeinstellung verantwortlich sind, zurückgedrängt. Da das Ba^{++} -Ion in diesem Sinne wirkt¹⁾, ist in der potentiometrischen Titration der Zusatz von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gebräuchlich. In unserem Falle wurde die abpipettierte Menge der zu untersuchenden Lösung mit einer gesättigten, d. i. 50%igen Lösung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ auf 250 cm³ aufgefüllt. Für die praktische Ausführung der Titrationen sind einige experimentelle Belange von Bedeutung. Zunächst ist ein gutes Rührwerk unerlässlich. Dann ist es nötig, nach jedesmaliger Zugabe von AgNO_3 -Lösung einige Zeit zu warten, bis sich das Potential eingestellt hat.

Versuchsergebnisse

Wenn wir bei der Reaktion $\text{NaCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{HCl}$ 3 Bestandteile (NaBr , NaCl , HCl) annehmen, so haben wir bei einer flüssigen und einer gasförmigen Phase drei Freiheiten. Wenn wir

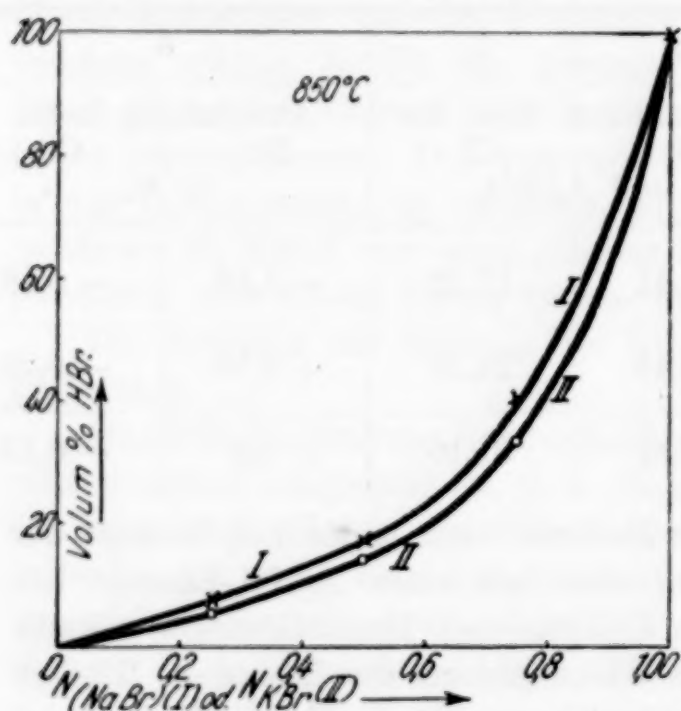


Fig. 1

über Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze verfügen, so ist das ganze Gleichgewicht festgelegt. Die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Schmelze und der Gasphase für gegebene Temperatur wird durch das Aktivitätsmassenwirkungsgesetz gegeben:

$$K_a = \frac{a_{\text{NaBr}} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{HBr}}}$$

Nehmen wir jetzt an, daß die Schmelzen von NaCl und NaBr eine ideale Lösung im Sinne von LEWIS²⁾ bilden, dann würden die

Aktivitäten von NaCl und NaBr gleich ihren Molenbrüchen sein. Da weiter die Aktivitäten von HCl und HBr bei Drucken bis zu 1 Atm. gleich ihren Partialdrucken gesetzt werden können³⁾ (ideale Gase), so gilt:

$$K_a = \frac{N_{\text{NaBr}} \cdot p_{\text{HCl}}}{N_{\text{NaCl}} \cdot p_{\text{HBr}}}$$

Die Tabelle 2 bzw. Fig. 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Die Analyse der Schmelze nach Durchführung der Versuche ergab, daß sie sich nur innerhalb der Titrationsfehlergrenzen (0,5%)

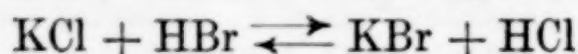
¹⁾ E. MÜLLER, Potentiometrische Titration S. 70.

²⁾ K. JELLINEK, Lehrb. phys. Chem. 4, 471.

³⁾ K. JELLINEK, Lehrb. phys. Chem. 3, 539.

In der letzten Spalte von Tabelle 2 ist die Gleichgewichtskonstante K_a verzeichnet. Wenn man für die bei 850° C auftretenden Werte das Mittel berechnet, so erhält man 4,69, einen Wert, der auf etwa 3% richtig sein dürfte. NaCl, NaBr bilden also tatsächlich ideale Schmelzen¹⁾.

Die analogen Versuche für das Gleichgewicht



sind für 850° C aus Tabelle 3 bzw. Fig. 1 ersichtlich.

Tabelle 3
Temperatur 850° C

Strömungs- geschwin- digkeit cm ³ /Min.	Mol.-% Zusammen- setzung der Schmelze	$\frac{N_{\text{KBr}}}{N_{\text{KCl}}}$	Vol.-% HBr	Vol.-% HCl	$\frac{p_{\text{(HCl)}}}{p_{\text{(HBr)}}}$	$K = \frac{N_{\text{KBr}} \cdot p_{\text{(HCl)}}}{N_{\text{KCl}} \cdot p_{\text{(HBr)}}}$	
7 4 3 0 extrapol.	50 KBr: 50 KCl	1	13,65 13,75 13,80 13,90	86,35 86,25 86,20 86,10	6,32 6,27 6,25 6,20	6,20	HCl-Seite
7,9 4,5 2,0 0 extrapol.	50 KBr: 50 KCl	1	15,30 14,80 14,45 14,10	84,70 85,20 85,55 85,90	5,53 5,75 5,93 6,09	6,09	HBr-Seite
7,0 3,1 1,2 0 extrapol.	75 KCl: 25 KBr	$\frac{1}{3}$	5,05 5,15 5,25 5,30	94,95 94,85 94,75 94,70	18,80 18,45 18,10 17,82	5,94	HCl-Seite
7,4 3,0 1,2 0 extrapol.	75 KCl: 25 KBr	$\frac{1}{3}$	5,50 5,37 5,28 5,23	94,50 94,63 94,72 94,77	17,10 17,60 17,90 18,12	6,04	HBr-Seite
4,2 2,1 0,95 0 extrapol.	25 KCl: 75 KBr	3	31,40 31,90 32,35 32,75	68,60 68,10 67,65 67,25	2,18 2,13 2,09 2,053	6,16	HCl-Seite
7,15 3,3 0,5 0 extrapol.	25 KCl: 75 KBr	3	36,50 34,70 33,20 33,10	63,50 65,30 66,80 66,90	1,74 1,88 2,01 2,025	6,08	HBr-Seite
Mittel 6,10							

¹⁾ Es ist dies auch durch direkte Dampfdruckmessungen von K. JELLINEK und H. HINTZ, Z. Elektrochem. 1936, Aprilheft, bei 1250° C erwiesen worden.

Auch hier kann kein Zweifel an der Idealität der Salzschnmelzen KCl, KBr bestehen, was neuerdings auch von JELLINEK und HINTZ l. c. durch Dampfdruckmessungen bei 1250° C direkt nachgewiesen wurde.

Durch Vergleich der beiden Konstanten erkennt man, daß bei gleicher Zusammensetzung der Schmelze der HCl-Gehalt in der Gasphase bei den K-Salzen größer als bei den Na-Salzen ist.

Das Gleichgewicht der Na-Salze (50 Mol-%) wurde auch bei der höheren Temperatur von 950° C untersucht.

Tabelle 4
Gleichgewicht $\text{NaCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{HCl}$ bei 950° C

Strömungs- geschwin- digkeit cm ³ /Min.	Zusammen- setzung der Schmelze Mol-%	$\frac{N_{(\text{NaBr})}}{N_{(\text{NaCl})}}$	Vol.-% HBr	Vol.-% HCl	$\frac{p_{(\text{HCl})}}{p_{(\text{HBr})}}$	$K = \frac{N_{(\text{NaBr})} \cdot p_{(\text{HCl})}}{N_{(\text{NaCl})} \cdot p_{(\text{HBr})}}$	
4,4	50% NaBr	1	17,70	82,30	4,65		
2,66	50% NaCl	1	18,80	81,20	4,32		
0,8	desgleichen	1	19,30	80,70	4,18		
0,0	„	1	19,45	80,55	4,14	4,14	HCl-Seite
extrapol.	„						

Der Wert der Konstante bei dieser Temperatur kann dazu benutzt werden, um die Wärmetönung der Reaktion zu ermitteln und diese mit den kalorimetrisch ermittelten Daten zu vergleichen.

Die Wärmetönung ΔW für ideale Mischungen ist von der Zusammensetzung der Mischung unabhängig. Es gilt:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta W}{R T^2}.$$

Für kleinere Temperaturintervalle gilt, wenn man ΔW konstant annehmen kann:

$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{-\Delta W}{4,579} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Es ergibt sich ΔW zu -3410 cal. Diese Wärmemenge wird also von dem System nach außen abgegeben, wenn es im Sinne der Gleichung:

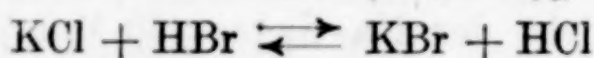


reagiert. Die Reaktionswärme für die Umwandlung von reinem NaCl durch HBr in reines NaBr und HCl kann man für Zimmertemperatur leicht berechnen¹⁾. Die Zerreißung von NaCl und HBr in die Ele-

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 5. Aufl.

mente erfordert pro Mol $97700 + 12100 = 109800$ cal; bei der Vereinigung von Na und Br, sowie H und Cl werden $90500 + 22000 = 112500$ cal nach außen gegeben, so daß $\Delta W = 2700$ cal pro Mol gebildetes NaBr wird. Bei idealen Mischungen ist ΔW von der Zusammensetzung nicht abhängig. Die Wärmetönung stimmt mit der oben berechneten ziemlich überein.

Für die Reaktion der K-Salze (50 Mol-%)



wurde das Gleichgewicht auch bei 765° C gemessen.

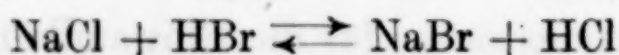
Tabelle 5
Gleichgewicht $\text{KCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{HCl}$ bei 765° C

Strömungs- geschwin- digkeit cm ³ /Min.	Mol-% Zusammen- setzung der Schmelze	$\frac{N_{\text{KBr}}}{N_{\text{KCl}}}$	Vol.-% HBr	Vol.-% HCl	$\frac{p_{(\text{HCl})}}{p_{(\text{HBr})}}$	$K = \frac{N_{\text{KBr}} \cdot p_{\text{HCl}}}{N_{\text{KCl}} \cdot p_{\text{HBr}}}$	
7,8 4,25 1,2 0 extrapol.	50 KCl: 50 KBr	1	9,50 10,01 10,50 10,82	90,50 89,99 89,50 89,18	9,52 8,99 8,53 8,24	8,24	HCl-Seite
7,5 3,4 1,6 0 extrapol.	50 KCl: 50 KBr	1	11,20 10,90 10,75 10,65	88,80 89,10 89,25 89,35	7,95 8,19 8,31 8,41	8,41	HBr-Seite
Mittel 8,33							

Hier ergibt sich aus der Gleichung der Reaktionsisochore ΔW für 1 Mol gebildetes KBr zu -8500 cal. Für die Zerreißung von KCl und HBr in die Elemente ist bei Zimmertemperatur pro Mol nach LANDOLT-BÖRNSTEIN $\Delta W = 104000 + 12100 = 116100$ cal; für die Bildung von KBr und HCl dagegen $-101300 - 22000 = -123300$ cal, so daß pro 1 Mol KBr insgesamt ΔW der obigen Reaktion -7200 cal ist. Dies stimmt gut mit ΔW aus der Temperaturabhängigkeit überein.

Zusammenfassung

Die Reaktion:



wird auf ihre Gleichgewichte bei 850 und 950° von beiden Seiten untersucht. Der Bodenkörper besteht aus einer homogenen Schmelze von NaBr und NaCl. Es gilt das Molenbruchmassenwirkungsgesetz

sehr gut, so daß die Idealität der Schmelzen NaCl, NaBr nachgewiesen ist. Die Wärmetönung ΔW der Reaktion ergibt sich zu -3400 cal.

Die Reaktion



wird auf ihre Gleichgewichte bei 765°C und 850°C von beiden Seiten untersucht. Auch hier gilt das Molenbruchmassenwirkungsgesetz sehr gut, so daß auch die Idealität der Schmelzen KCl, KBr nachgewiesen ist.

Die Wärmetönung ΔW der Reaktion ergibt sich zu -8500 cal.

Danzig, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1936.

**Über das Gleichgewicht: $\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{Br}_2$,
sowie das Gleichgewicht: $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$**

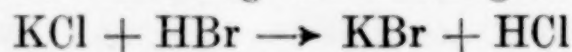
Von K. JELLINEK und H. SCHÜTZA

Mit 2 Figuren im Text

Die Verdrängung des Broms aus einer Schmelze von KCl, KBr durch Cl_2 war von K. JELLINEK und H. WEBERBAUER¹⁾ in vorläufiger Weise untersucht worden. Es hatte sich herausgestellt, daß die obige Reaktion auch in nennenswertem Betrage umgekehrt verläuft, d. h., daß auch Br_2 imstande ist, nennenswerte Cl_2 -Mengen aus der genannten Schmelze in Freiheit zu setzen. Der Gleichgewichtsbefund war so gedeutet worden, daß in der Schmelze Cl_2'' und Br_2'' vorliegen, also die Reaktion eigentlich lautete:



An die Rolle, die eine Verbindung BrCl bei diesem Gleichgewicht spielen könnte, war zwar gedacht worden, doch wurde in der Literatur²⁾ die Existenz einer Verbindung BrCl negiert. Nach der Veröffentlichung der Arbeit mit WEBERBAUER wurde jedoch sowohl von JELLINEK und HINTZ³⁾ durch Dampfdruckmessungen an KCl-, KBr-Schmelzen bei 1250° C, als auch von JELLINEK, WŁODARSKI und ARCZYNSKI⁴⁾ durch Messung der Gleichgewichte:



der Nachweis geführt, daß die KCl-, KBr-Schmelzen ideale Lösungen sind. Außerdem machte uns Herr W. KLEMM freundlicherweise darauf aufmerksam, daß in jüngster Zeit die Existenz der Verbindung BrCl durch optische Messungen⁵⁾ wahrscheinlich gemacht

¹⁾ K. JELLINEK u. H. WEBERBAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 337.

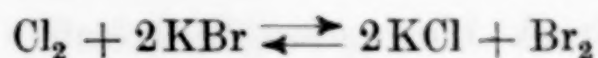
²⁾ Vgl. z. B. ABEGG's Handbuch Bd. IV, 2, S. 291: BrCl gehört zu denjenigen Verbindungen, deren Existenz mit fortschreitender Untersuchung immer zweifelhafter wurde, so daß es derzeit als nicht existenzfähig angesehen werden kann.

³⁾ K. JELLINEK u. H. HINTZ, Z. Elektrochem. **1936**, Aprilheft.

⁴⁾ K. JELLINEK, W. WŁODARSKI u. TH. ARCZYNSKI, vgl. die vorausgehende Arbeit.

⁵⁾ Vgl. L. T. M. GRAY u. D. W. G. STYLE, Proc. Roy. Soc. A. **126** (1930), 603; W. JOST, Z. phys. Chem. A. **153** (1931), 143; H. G. VESPER u. G. K. ROLLEFSON, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 620.

worden war. Es war deshalb eine Revision der Gleichgewichtsuntersuchung



notwendig geworden.

Apparatur und Arbeitsweise

Es erschien vor allem wünschenswert, die früher nach der Strömungsmethode gewonnenen Daten durch genauere statische Messungen zu vervollkommen.

Diesem Zwecke diene folgende Apparatur.

In einem Quarzkolben *A* von etwa 180 cm^3 Inhalt befanden sich 40–50 g Salzgemisch. Das Lumen des Kolbenhalses war mittels eines oben durch Schliff eingedichteten Quarzrohres ausgefüllt, das den außerhalb des elektrischen Ofens gelegenen Raum auf wenige

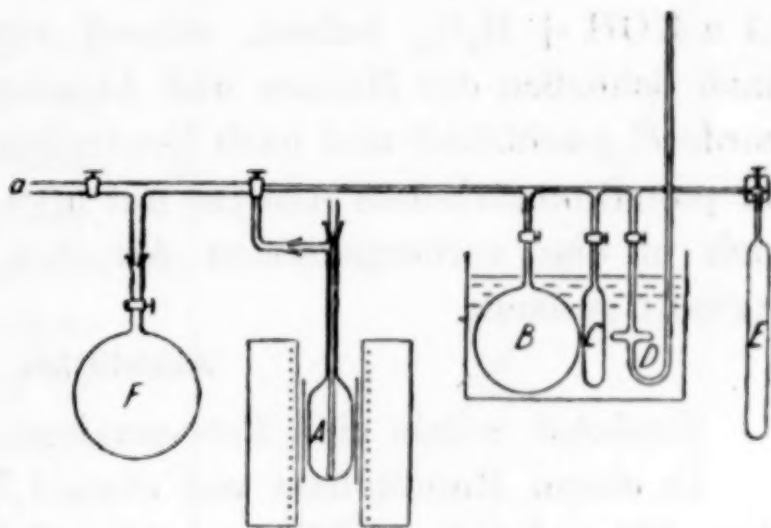


Fig. 1. *A* = Quarzkolben; *B* = Chlor-Brommischung; *C* = Gefäß mit flüssigem Br_2 ; *D* = Hg-Manometer; *E* = Gefäß mit Cl_2 ; *F* = Kolben zur Analyse

Kubikzentimeter reduzierte und gleichzeitig als Thermoelementschutzrohr diente. Nach Evakuieren auf 0,5 mm durch eine rotierende Ölpumpe, die bei *a* angeschlossen war, wurde aus dem Kolben *B* eine der Gleichgewichtszusammensetzung etwa entsprechende Chlor-Brommischung von etwas über 1 Atm. Druck nach *A* gedrückt und der Überdruck bei *a* in die freie Atmosphäre entweichen gelassen. Die Mischung in *B* wurde hergestellt, indem man zuerst Brom aus *C* in *B* einströmen ließ und seinen Druck am Manometer *D* ablas, sodann aus *E* die entsprechende Chlormenge zugab, die sich ebenfalls aus der Druckzunahme entnehmen ließ. Kolben *B*, Bromvorratsgefäß *C* und der untere Teil des mit Hg gefüllten¹⁾ Manometers befanden sich in einem Wasserbad, das auf etwa 65° erwärmt wurde. Im Glasrohr *E*, das mit einem Platinkonusventil²⁾ verschlossen war, befand sich der aus einer Bombe eindestillierte Chlorvorrat. Das

¹⁾ Wenn auch die Hg-Oberfläche etwas durch die Halogene angegriffen wurde, so schadet dies nicht, da ja die anfängliche Gaszusammensetzung nur ungefähr bekannt zu sein brauchte.

²⁾ V. WARTENBERG u. K. HANISCH, Z. phys. Chem. A. 161 (1932), 463.

Brom pro analysi und KBr waren von Schering-Kahlbaum. Außerhalb des Temperaturbades waren die Glasröhren, in die Br_2 unter größerem Partialdruck hineingelangen konnte, elektrisch heizbar. Die Glashähne der Apparatur wurden mit einer Phosphorsäureschmiere¹⁾ gedichtet.

Hatte sich nach 2—3 Stunden die Gasphase bei 800°C mit der Schmelze vollständig ins Gleichgewicht gesetzt, so wurde sie durch Überströmenlassen in den ausgepumpten Kolben *F*, in dem sich $0,1\text{ n-KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ befand, schnell von der Schmelze getrennt²⁾. Nach Schließen des Hahnes und Abnahme des *F* von der Apparatur wurde *F* geschüttelt und nach Neutralisieren und Kochen der Lösung zur potentiometrischen Analyse mit $\text{n}/10\text{-AgNO}_3$ geschritten, wie dies auch in den vorhergehenden Arbeiten mit WŁODARSKI und AR-CZYNSKI geschah.

Analytisches

Zunächst wurde eine Probeanalyse durchgeführt.

In einem Rundkolben von etwa 1,7 Liter Inhalt befanden sich etwa 120 cm^3 $0,5\text{ n-KOH}$ und 15 cm^3 Perhydrol. Dazu wurde, in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzen, eine genau abgewogene Menge analytisch reines Brom gegeben. Darauf wurde der Kolben mit einem Schliffstopfen, durch den ein mit Hahn versehenes Einleitungsrohr führte, verschlossen und evakuiert, dann mit Schliff das oben beschriebene, gewogene Chlorvorratsgefäß *E* angesetzt und Chlor eingelassen, dessen Menge durch eine zweite Wägung des Chlorvorratsgefäßes genau zu bestimmen war. Wurde nun der Kolben geschüttelt, so zerbrach das Glaskügelchen und Cl_2 und Br_2 wurden absorbiert. Nach Neutralisieren und Kochen der Lösung wurde potentiometrisch analysiert. Bei einem Verhältnis von Cl_2 zu Br_2 wie 1 : 3 wurden beide Halogenmengen auf etwa $0,2\%$ genau gefunden.

Versuchsergebnisse

Tabelle 1

Gesamter Druck 1 Atm. 800°C

Mol-% KBr in der Schmelze	10 %	30 %	40 %	60 %
Br:Cl in der Gasphase analytisch gefunden . }	1,74	5,48	8,58	18,4
Größe β }	1,74	5,73	8,57	19,3

¹⁾ W. A. BOUGHTON, Journ. Am. chem. Soc. 52 (1930), 2813.

²⁾ Hierbei kann infolge der schnellen Operation die Gasphase ihre Zusammensetzung nicht ändern. Wie durch eigene Versuche festgestellt wurde, lösen sich die Gase nicht merklich in der Salzsäure.

In Fig. 2 sind als Abszissen die Mol-% KBr in der Schmelze, als Ordinaten die β -Werte, d. h. das analytisch gefundene Verhältniss des gesamten Br zum gesamten Cl in der Gasphase eingetragen. Man erhält einen glatten Kurvenverlauf.

Berechnung der Versuchsergebnisse

Berücksichtigt man die Bildung von Bromchlorid in der Gasphase, sowie die Idealität der Schmelze¹⁾ und Gasphase, so kann man für jeden Versuch mit einer bestimmten molprozentischen Zusammensetzung der Schmelze vier Gleichungen (Gleichgewicht der Salze, des BrCl, analytischer Befund und Summe der Molenbrüche) aufstellen, für zwei verschiedene Versuche also acht:

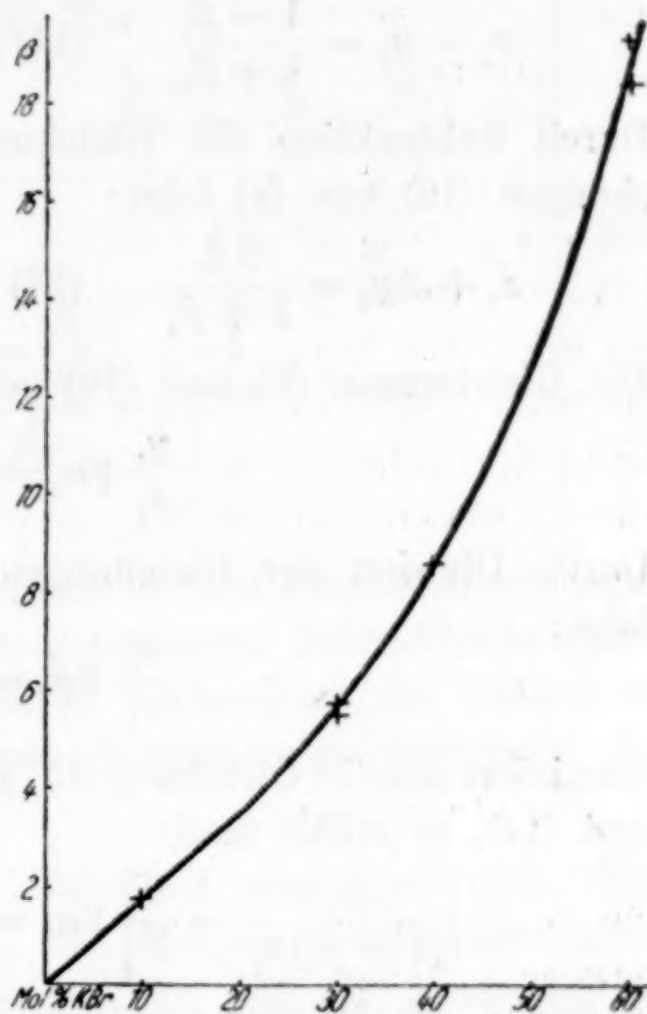


Fig. 2

I. Versuch:

$$\frac{N_{1, \text{Br}_2} \cdot N_{1, \text{KCl}}^2}{N_{1, \text{Cl}_2} \cdot N_{1, \text{KBr}}^2} = K, \quad (1)$$

$$\frac{N_{1, \text{Cl}_2} \cdot N_{1, \text{Br}_2}}{N_{1, \text{BrCl}}^2} = K_{\text{BrCl}} \quad (2)$$

$$\frac{N_{1, \text{Br}_2} + \frac{1}{2} N_{1, \text{BrCl}}}{N_{1, \text{Cl}_2} + \frac{1}{2} N_{1, \text{BrCl}}} = \beta_1 \quad (3)$$

$$N_{1, \text{Cl}_2} + N_{1, \text{Br}_2} + N_{1, \text{BrCl}} = 1 \quad (4)$$

II. Versuch:

$$\frac{N_{2, \text{Br}_2} \cdot N_{2, \text{KCl}}^2}{N_{2, \text{Cl}_2} \cdot N_{2, \text{KBr}}^2} = K, \quad (5)$$

$$\frac{N_{2, \text{Cl}_2} \cdot N_{2, \text{Br}_2}}{N_{2, \text{BrCl}}^2} = K_{\text{BrCl}} \quad (6)$$

$$\frac{N_{2, \text{Br}_2} + \frac{1}{2} N_{2, \text{BrCl}}}{N_{2, \text{Cl}_2} + \frac{1}{2} N_{2, \text{BrCl}}} = \beta_2 \quad (7)$$

$$N_{2, \text{Cl}_2} + N_{2, \text{Br}_2} + N_{2, \text{BrCl}} = 1 \quad (8)$$

Aus den Gleichungen (1) und (5) bzw. (2) und (6) erhält man, wenn man zur Abkürzung für die Molenbrüche von Cl_2 , Br_2 und BrCl x_1 , y_1 , z_1 bzw. x_2 , y_2 , z_2 und für $\frac{N_{\text{KCl}}^2}{N_{\text{KBr}}^2}$ α_1 bzw. α_2 setzt, folgende Ausdrücke:

$$\frac{y_1}{x_1} \alpha_1 = \frac{y_2}{x_2} \alpha_2 \quad (9)$$

$$\frac{x_1 y_1}{z_1^2} = \frac{x_2 y_2}{z_2^2} \quad (10)$$

¹⁾ Über die Idealität der Schmelze vgl. Einleitung.

Aus den Gleichungen (3) und (4) bzw. (7) und (8) folgt durch Elimination von z_1 bzw. z_2 :

$$x_1 - y_1 = \frac{1 - \beta_1}{1 + \beta_1} \quad (11) \quad x_2 - y_2 = \frac{1 - \beta_2}{1 + \beta_2} \quad (12)$$

Durch Subtraktion der Gleichungen (11) von (4) bzw. der Gleichungen (12) von (8) folgt:

$$z_1 + 2y_1 = \frac{2\beta_1}{1 + \beta_1} \quad (13) \quad z_2 + 2y_2 = \frac{2\beta_2}{1 + \beta_2} \quad (14)$$

Die Gleichungen (9) und (10) geben durch Multiplikation:

$$\frac{y_1}{z_1} \sqrt{\alpha_1} = \frac{y_2}{z_2} \sqrt{\alpha_2} \quad (15)$$

Durch Division der Gleichungen (2) durch (1) und (6) durch (5) folgt:

$$\frac{x_1}{z_1} \sqrt{\alpha_2} = \frac{x_2}{z_2} \sqrt{\alpha_1} \quad (16)$$

Eliminiert man in Gleichung (15) y_1 und y_2 durch die Gleichungen (13) und (14), so erhält man:

$$\left[\frac{\beta_1}{(1 + \beta_1)z_1} - \frac{1}{2} \right] \sqrt{\alpha_1} = \left[\frac{\beta_2}{(1 + \beta_2)z_2} - \frac{1}{2} \right] \sqrt{\alpha_2} \quad (17)$$

x_1 und x_2 schafft man aus Gleichung (16) durch die Gleichungen (11) und (13) bzw. (12) und (14) fort:

$$\left[\frac{1}{(1 + \beta_1)z_1} - \frac{1}{2} \right] \sqrt{\alpha_2} = \left[\frac{1}{(1 + \beta_2)z_2} - \frac{1}{2} \right] \sqrt{\alpha_1} \quad (18)$$

(17) und (18) ergeben dann:

$$z_1 = N_{\text{BrCl}} = \frac{2}{1 + \beta_1} \cdot \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_2} \right)}{1 - \beta_2 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right)} \quad (19)$$

Ferner ergibt sich aus Gleichungen (13) und (19):

$$y_1 = N_{\text{Br}_2} = \frac{1}{1 + \beta_1} \left[\beta_1 - \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_2} \right)}{1 - \beta_2 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right)} \right] \quad (20)$$

Weiter wird aus Gleichungen (11) und (20):

$$x_1 = N_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{1 + \beta_1} \left[1 - \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_2} \right)}{1 - \beta_2 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right)} \right] \quad (21)$$

Endlich wird aus Gleichungen (2), (19), (20) und (21):

$$K_{\text{BrCl}} = \frac{x_1 y_1}{z_1^2} = \frac{\left[1 - \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_2} \right)}{1 - \beta_2 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right)} \right] \left[\beta_1 - \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_2} \right)}{1 - \beta_2 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right)} \right]}{4 \left[\frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_2} \right)}{1 - \beta_2 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right)} \right]^2} \quad (22)$$

In den letzten vier Gleichungen sind nur die Zusammensetzungen der Schmelzen und die analytisch gefundenen Brom-Chlorverhältnisse der Gasphasen enthalten. Durch Vertauschen der Indizes erhält man die Chlor-, Brom- und Bromchloridmolenbrüche der zweiten Gasphase¹⁾.

Aus den Versuchsdaten von Tabelle 1 sind nun nach Gleichung (22) die Konstanten K_{BrCl} des Dissoziationsgleichgewichtes der BrCl und aus den Gleichungen (1), (20) und (21) sowie der bekannten Zusammensetzung der Salzschnmelze die Konstanten $K_s = \frac{y_1}{x_1} \alpha_1$ des Salzgleichgewichtes errechnet und in Tabelle 2 verzeichnet worden.

Tabelle 2
800° C

Mol-% KBr der kombinierten Salzschnmelzen	$K_s = \frac{N_{\text{KCl}}^2 p_{\text{Br}_2}}{N_{\text{KBr}}^2 p_{\text{Cl}_2}}$	$K_{\text{BrCl}} = \frac{N_{\text{Cl}_2} \cdot N_{\text{Br}_2}}{N_{\text{BrCl}}^2}$
10 u. 30	315	0,115
10 u. 40	324	0,113
30 u. 40	266	0,141
30 u. 60	290	0,127
40 u. 60	307	0,120
10 u. 60	316	0,116
Mittel	303	0,122

¹⁾ Es ergibt sich also z. B.

$$z_2 = \frac{2}{(1 + \beta_2)} \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_1}{\alpha_2} - \frac{\beta_2}{\alpha_1} \right)}{1 - \beta_1 + \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{\beta_1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_1} \right)} \text{ usf.}$$

Tabelle 3
Molenbrüche

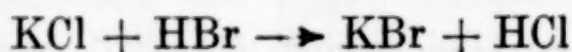
Mol-% KBr	β	Cl ₂	Br ₂	BrCl
10	1,74	0,097	0,37	0,52
30	5,68	0,012	0,71	0,27
40	8,57	0,005 ₁	0,80	0,20
60	18,7	0,001 ₃	0,90	0,10

Aus Tabelle 3 ist noch die Zusammensetzung der Gasphase in Molenbrüchen ersichtlich. In allen untersuchten Fällen sind beträchtliche Mengen von Br₂ und BrCl in der Gasphase vorhanden, während die Chlormengen, insbesondere bei KBr-reichen Schmelzen, nur gering sind¹⁾.

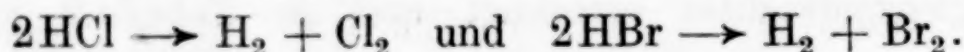
Wie man aus Tabelle 2 erkennt, sind die Molenbruchquotienten sowohl für die Reaktion der Salzsäure als für die BrCl-Reaktion ausreichend konstant. Wir können nun auch die absoluten Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten nachprüfen. Für das Gleichgewicht:



können wir das von JELLINEK und ARCZYNSKI²⁾ untersuchte Gleichgewicht:



mit den ziemlich gut bekannten Dissoziationsgleichgewichten von HCl und HBr kombinieren:



Aus den Gleichungen

$$\frac{N_{\text{KCl}}^2}{N_{\text{KBr}}^2} \cdot \left(\frac{p_{\text{HBr}}}{p_{\text{HCl}}} \right)^2 = K_1; \quad \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{HBr}}^2} = K_{\text{HBr}}; \quad \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} = K_{\text{HCl}}$$

folgt:

$$\frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{HCl}}^2} = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{HBr}}}$$

und weiter:

$$\frac{N_{\text{KCl}}^2}{N_{\text{KBr}}^2} \cdot \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = K_1 \cdot \frac{K_{\text{HBr}}}{K_{\text{HCl}}} = K_s.$$

¹⁾ Die Molenbrüche von Tabelle 3 ergeben mit dem gesamten Druck, der stets etwa 1 Atm. betrug, multipliziert die Partialdrucke. Eine Dissoziation des Br₂ in die Atome braucht praktisch nicht berücksichtigt zu werden. Für $T=1076$

gilt $\log K_p = \log \frac{p_{\text{Br}}^2}{p_{\text{Br}_2}} = -3,775$. Bei $p_{\text{Br}_2} = 1$ Atm. wird dann $p_{\text{Br}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$

Atm., also etwa 1% Dissoziation.

²⁾ Vgl. die vorausgehende Arbeit l. c.

Nun ergibt sich aus den Daten von JELLINEK und ARCZYNSKI für 800°C der Wert $K_1 = 0,01685$.

Für die Dissoziation des HCl gilt¹⁾

$$\begin{aligned}\Delta F^0 &= -RT \ln (K_{\text{HCl}})^{1/2} \\ &= +21870 - 0,45 T \ln T + 0,000025 T^2 + 5,31 T\end{aligned}$$

bzw.

$$\log (K_{\text{HCl}})^{1/2} = - \frac{\overbrace{-4,451}^{21870}}{4,579 T} + \frac{\overbrace{+0,687}^{0,45}}{1,985} \log T - \frac{\overbrace{-0,006}^{0,000025}}{4,579} T - \frac{\overbrace{-1,160}^{5,31}}{4,579}.$$

Es wird dann für $T = 1073$ der Wert $K_{\text{HCl}} = 1,38 \cdot 10^{-10}$.

Für die Dissoziation des HBr gilt¹⁾:

$$\begin{aligned}\Delta F^0 &= -RT \ln (K_{\text{HBr}})^{1/2} \\ &= +11970 - 0,45 T \ln T + 0,000025 T^2 + 5,74 T\end{aligned}$$

bzw.

$$\log (K_{\text{HBr}})^{1/2} = - \frac{\overbrace{-2,436}^{11970}}{4,579 T} + \frac{\overbrace{+0,687}^{0,45}}{1,985} \log T - \frac{\overbrace{-0,006}^{0,000025}}{4,579} T - \frac{\overbrace{-1,253}^{5,74}}{4,579}.$$

Es wird dann für $T = 1073$ der Wert $K_{\text{HBr}} = 9,64 \cdot 10^{-7}$.

Somit wird

$$K_2 = K_1 \frac{K_{\text{HBr}}}{K_{\text{HCl}}} = \frac{0,01685 \cdot 9,64 \cdot 10^{-7}}{1,38 \cdot 10^{-10}} = 118,$$

während aus Tabelle 2 der Wert **303** folgte. In Anbetracht der indirekten Berechnungen und verschiedener in die Rechnung eingehender Unsicherheiten wird man sich mit dieser größenordnungsmäßigen Übereinstimmung begnügen dürfen. Jedenfalls vermag bei 800°C und 50 Mol-% KBr schon $1/300$ Atm. Cl_2 einem Bromdruck von 1 Atm. das Gleichgewicht zu halten.

Die Dissoziationskonstante des BrCl ist in jüngster Zeit auf optischem Wege von GRAY und STYLE²⁾, von W. JOST³⁾ und insbesondere von VESPER und ROLLEFSON⁴⁾ bestimmt worden. Es wird die Absorption des Lichtes von ganz bestimmter Wellenlänge, z. B. $0,575 \mu$ (GRAY und STYLE, JOST) oder $0,502 \mu$ (VESPER und ROLLEFSON) mit einem Spektrophotometer nach KÖNIG-MARTENS gemessen. Chlorgas absorbiert derartiges Licht praktisch nicht,

¹⁾ Vgl. LEWIS-RANDALL, Thermodynamik S. 471 bzw. 482.

²⁾ L. T. M. GRAY u. D. W. G. STYLE, Proc. Roy. Soc. **126** (1930), 603.

³⁾ W. JOST, Z. phys. Chem. A. **153** (1931), 143.

⁴⁾ H. G. VESPER u. G. K. ROLLEFSON, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 620; vgl. auch G. BRAUER u. E. VICTOR, Z. Elektrochem. **41** (1935), 508.

ebenso nicht BrCl , wenigstens in erster Annäherung. Wohl aber wird dieses Licht von Br_2 -Dampf absorbiert. Die Absorption geht proportional dem Br_2 -Druck. Man eicht also den Apparat mit reinem Bromdampf und hat so ein Mittel an der Hand, um in Mischungen von Cl_2 - und Br_2 -Gas den Partialdruck des Br_2 zu bestimmen. Da man die anfänglich eingefüllten Cl_2 - und Br_2 -Drucke und den Enddruck des Br_2 kennt, weiß man auch die Partialdrucke von Br_2 , BrCl und Cl_2 in der Gleichgewichtsmischung.

Allerdings absorbiert BrCl doch auch etwas von den genannten Lichtsorten, so daß man aus den Versuchen sowohl den Absorptionskoeffizienten von BrCl als die Gleichgewichtskonstante des BrCl gleichzeitig ermitteln muß. Außerdem tritt wenigstens bei den Versuchen von GRAY und STYLE, sowie JOST noch die Unsicherheit auf, daß Fremdgase, wie Luft (analog dann auch Cl_2 und BrCl) die Absorption des Br_2 auch noch merklich beeinflussen. Es ist daher eine rein chemische Bestimmung der Dissoziationskonstanten des BrCl , wie sie in dieser Arbeit vorliegt, erwünscht.

GRAY und STYLE fanden für $K = \frac{p_{\text{Br}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{BrCl}}^2}$ bei Zimmertemperatur Werte von 0,132 bis 0,125, JOST Werte von etwa 0,10 bis 0,25. Der genaueste Wert ist wohl der von VESPER und ROLLEFSON, nämlich 0,107. Bei 230°C fand JOST den Wert 0,4, der jedoch nach Angaben von JOST leicht um 50% und mehr unsicher sein kann.

Aus unseren Messungen bei 800°C ergibt sich nun der Wert von K zu 0,122 in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von VESPER und ROLLEFSON.

Daß die Wärmetönung der Reaktion $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{BrCl}$ nur sehr klein sein kann, leuchtet bei der nahen Verwandtschaft von Cl_2 und Br_2 ein; das Gleichgewicht ist deshalb auch kaum temperaturabhängig¹⁾.

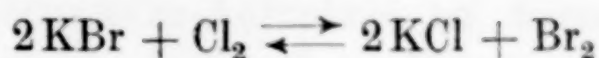
¹⁾ Aus $\log \frac{0,122}{0,107} = \frac{-\Delta W}{4,579} \left(\frac{773}{300 \cdot 1073} \right)$ berechnet sich ΔW zu + 108 cal.

Diese Wärmemenge würde bei der Spaltung von 2BrCl in die Elemente von dem chemischen System aufgenommen werden.

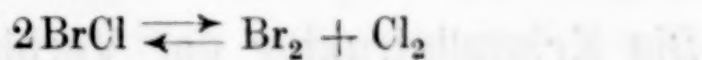
Reines BrCl würde unabhängig von p und T stets zu etwa 40% in die Elemente gespalten sein. Es folgt nämlich aus der Gleichung $\frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = 0,12$ der Wert $\alpha = 0,41$.

Zusammenfassung

1. Es wird das Gleichgewicht:



und das Gleichgewicht



bei 800° C ermittelt.

Für $K = \frac{N_{\text{KCl}}^2}{N_{\text{KBr}}^2} \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$ ergibt sich der Wert 303, für $K = \frac{p_{\text{Cl}_2} p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{BrCl}}^2}$ der Wert 0,122.

2. Der bei Zimmertemperatur optisch gefundene Wert 0,11 der Dissoziationskonstanten des BrCl wird auf rein chemischem Wege bei 800° C sehr gut zu 0,12 bestätigt.

3. Das Dissoziationsgleichgewicht des BrCl ist praktisch temperaturunabhängig.

Danzig, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1936.

Die Kristallstruktur der Verbindung Fe_3Ti

VON WERNER JELLINGHAUS

Das Zweistoffsystem Eisen-Titan ist von J. LAMORT¹⁾ in dem Legierungsbereich von reinem Eisen bis zu einem Ti-Gehalt von 21,5% untersucht worden. In diesem Bereich treten an festen Phasen nur das reine Eisen oder eisenreiche Mischkristalle und die Verbindung Fe_3Ti (22,2% Ti) auf. LAMORT gibt an, daß die Verbindung Fe_3Ti bei 1395°C schmilzt. Nähere Angaben über die Eigenschaften der Verbindung Fe_3Ti liegen in der Literatur nicht vor.

Eine in der hiesigen Versuchsanstalt von W. TOFAUTE und A. BÜTTINGHAUS²⁾ aufgenommene Untersuchung des Dreistoffsystems Eisen-Titan-Kohlenstoff gab Veranlassung, auch das Zweistoffsystem Eisen-Titan nochmals nachzuprüfen. Die nachstehenden Versuche galten der Kristallstrukturbestimmung der Verbindungen zwischen Eisen und Titan.

Die untersuchten technischen Ferrotitanlegierungen haben folgende Zusammensetzung:

Ti %	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Fe %	Al %
24,2	0,06	2,6	0,88	—	—	65,3	6,2
36,8	0,06	3,0	1,04	0,07	0,02	n. best.	7,3
52,3 ³⁾	0,05	0,25	0,04	—	—	47,2	0

Die Legierungen mit 24 und 36% Ti haben metallisches Aussehen mit grobem Korn und muscheligem Bruch. Die Legierung mit 52% Ti dagegen bildet eine sandige, leicht verreibbare Masse.

Bei dem Ferrotitan mit 24,2% Ti ist nach LAMORT anzunehmen, daß der größere Teil des Titans als Fe_3Ti an Eisen gebunden ist. Ein weiterer Teil wird an Aluminium als Al_3Ti gebunden sein (rechnungsmäßig erfordern 6,2% Al 3,67% Ti). Ein dritter Teil kann an Silicium gebunden sein; über Verbindungen zwischen Titan und

¹⁾ J. LAMORT, *Ferrum* 11 (1914), 225.

²⁾ Archiv für das Eisenhüttenwesen demnächst.

³⁾ Geliefert: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M.

Silicium ist jedoch nur wenig bekannt, so daß hierüber nichts Bestimmtes auszusagen ist.

Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme an diesem 24%igen Ferrotitan zeigt neben einigen Linien des α -Eisens ein linienreiches Interferenzmuster, das in Analogie zum Al_3Ti ¹⁾ als tetragonales Gitter mit dem Parameter $a = 5,19 \text{ \AA}$ und mit dem Achsenverhältnis $c:a = 1,57$ indiziert wird.

Das Ferrotitan mit 36% Ti gibt das gleiche Interferenzmuster; jedoch fehlen die Linien des α -Eisens. Außerdem sind noch einige Linien sehr schwach und unvermeßbar angedeutet. Der Parameter wurde etwas größer, nämlich mit $a = 5,23 \text{ \AA}$ und mit demselben Achsenverhältnis ($c:a = 1,57$) errechnet.

Die vorliegenden beiden Ferrotitanlegierungen enthalten beträchtliche Aluminiumgehalte; um die Verbindung Fe_3Ti in etwas reinerem Zustand herzustellen, wurde das verhältnismäßig reine 52%ige Ferrotitan mit Zusatz von Armcoisen umgeschmolzen. Infolge von Seigerung beim Umschmelzen wurde statt des beabsichtigten Ti-Gehaltes von 22,2% nur 18,5% Ti bei 80,6% Fe und 0,10% Al erreicht. Vergleichsweise ist diese umgeschmolzene Legierung mit 99,1 Gew.-% als Summe von Fe und Ti noch als ziemlich rein zu bezeichnen. Diese Legierung gab dasselbe Interferenzmuster mit einem Parameter $a = 5,17 \text{ \AA}$ und dem Achsenverhältnis $c:a = 1,57$.

Die Zulässigkeit der oben gegebenen Indizierung wurde durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes an der Legierung mit 24,2% Ti geprüft; der durch Dichtebestimmung gefundene Wert von 6,34 stimmt mit dem aus dem Parameter und Achsenverhältnis mit der Annahme von 4 Formelgewichten in der Elementarzelle berechneten Wert von 6,49 leidlich überein. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da das spezifische Gewicht einerseits durch freies Eisen gehoben und andererseits durch den Al-Gehalt erniedrigt wird.

Die von LAMORT angegebene Verbindung Fe_3Ti wird durch den röntgenographischen Befund bestätigt. Das Ansteigen der Parameter mit zunehmendem Titangehalt (5,17 \AA bei 18,5% Ti; 5,19 \AA bei 24% Ti und 5,23 \AA bei 36% Ti) kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Entweder können Eisen- und Titanatome sich in beschränktem Maße im Raumgitter der Verbindung Fe_3Ti vertreten —

¹⁾ W. L. FINK u. K. R. VAN HORN, Am. Inst. Min. & Met. Engs. 1935, Techn. Publ.-Nr. 393.

das Zustandsdiagramm der Ferrotitanlegierungen weist also einen mehr oder weniger breiten Homogenitätsbereich um 25 Atom-% Ti herum auf — oder die Veränderung des Parameters ist auf eine Vertretung der Eisenatome durch Aluminiumatome zurückzuführen. Ich habe diese Frage nicht weiter verfolgt.

Das Ferrotitan mit 52% Ti zeigt ein neues Interferenzmuster, das mit dem des Fe_3Ti nicht übereinstimmt. Beim Umschmelzen mit einem Zusatz von Armcoeisen wurde statt des für die Formel FeTi berechneten Titangehaltes von 46,2% ein Gehalt von 47,7% Ti, 50,1% Fe und 0,10% Al erreicht. Diese Legierung zeigte dieselbe Folge von Interferenzlinien, jedoch mit einer geringen Verschiebung zu kleinen Winkeln hin; es scheint sich danach um eine Phase mit veränderlicher Zusammensetzung zu handeln, deren Parameter mit steigendem Titangehalt abnimmt. Es gelang bisher nicht, das Kristallsystem dieser Phase mit Sicherheit festzustellen.

Für eine metallographische Untersuchung ist die bröcklige Masse der 52%igen Legierung nicht geeignet.

Essen, Versuchsanstalt der Friedrich Krupp A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1936.

Über amphotere Oxydhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen

31. Mitteilung

Über die Hydrolyse und die Eigenschaften der Wismutperchlorate

VON MILDA PRYTZ UND PAUL NAGEL

Mit 2 Figuren im Text

I. Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, im Anschluß an die Arbeiten von G. JANDER¹⁾ und seinen Mitarbeitern einerseits die Vorgänge zu untersuchen, die sich in Lösungen von perchlorsauren Salzen des Wismuts abspielen, und andererseits Kenntnis zu erhalten über die festen basischen Wismutperchlorate. Demgemäß kamen dieselben Untersuchungsmethoden wie bei diesen Arbeiten zur Anwendung, nämlich die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Diffusionsmethode, die Messung der optischen Absorption, potentiometrische und konduktometrische Titrations, präparative Untersuchungen usw.

Während sich im allgemeinen die Salze des Wismuts nur bei Gegenwart eines großen Überschusses der betreffenden Säure klar in Wasser lösen, haben die perchlorsauren Salze die Eigenschaft, auch dann noch klare Lösungen zu bilden, wenn die Säuremenge geringer ist, als die Bildung des neutralen Salzes $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{aq.}$ erfordert.

Daß sich sogar das Bismutylsalz, $\text{BiOClO}_4 \cdot \text{aq.}$, in Wasser klar löst, ist schon von FICHTER und JENNY²⁾ gefunden worden. Sie beschäftigten sich mit der Herstellung und Analyse von Wismutperchloraten und kamen zu dem Resultat, daß aus allen Lösungen von Wismutoxyd in Perchlorsäure, die in bezug auf Perchlorsäure nicht zu konzentriert sind, immer ein Bismutylperchlorat auskristallisiert. Wir haben deshalb dieses Salz als geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung unserer Lösungen verwandt. Die Untersuchungen

¹⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloidchem. Beih. 41 (1934), 1ff. u. 297ff.

²⁾ FR. FICHTER u. E. JENNY, Helv. Chim. Act. 6 (1923), 225.

wurden an einer ganzen Reihe von Lösungen durchgeführt, deren Zusammensetzung durch Zusatz steigender Mengen Perchlorsäure — bis zu 30 Molen auf 1 Mol Wismut — systematisch variiert wurde.

2. Allgemeines zu den Untersuchungsmethoden

Es wurde bereits früher wiederholt durch Diffusionsmessungen festgestellt, daß bei fortschreitender Hydrolyse eines Salzes gleichzeitig eine Aggregation der Hydrolyseprodukte vor sich gehen kann. Um eine derartige Aggregationsreaktion beim Wismut erkennen und verfolgen zu können, wurde deshalb eine Reihe von Messungen des Diffusionsvermögens der wismuthaltigen Kationen in Lösungen mit sehr verschiedenem Gehalt an Perchlorsäure vorgenommen. Zur Bestätigung der Diffusionsmessungen wurden an den gleichen Lösungen Untersuchungen der Lichtabsorption ausgeführt. Bei derartigen Messungen können sich darüber hinaus durch Hydrolysevorgänge hervorgerufene Konstitutionsänderungen verraten, die nicht mit einer Aggregation verknüpft sind. Der Verlauf derartiger Vorgänge kann u. a. auch durch Anwendung von Titrationsmethoden verfolgt werden. Es wurden deshalb sowohl konduktometrische und potentiometrische als auch thermometrische Titrationsmessungen vorgenommen und die Vorgänge verfolgt, die sich in den Lösungen bei der allmählichen Verringerung der Perchlorsäurekonzentration abspielen. Endlich wurden auch die aus den Lösungen bei verschiedenen Säure-Base-Verhältnissen zu erhaltenden Verbindungen untersucht. Die benutzten Arbeitsmethoden sind völlig unabhängig voneinander. Die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Versuchsergebnisse vermögen sich daher gegenseitig zu stützen und zu einem umfassenden Gesamtbild der Vorgänge zu ergänzen.

Es wurde eine Vorratslösung von Bismutylperchlorat mit kohlensäurefreiem Wasser hergestellt und unter Stickstoff aufbewahrt. Ihr Gehalt an Wismut wurde durch Fällung des Wismuts als Phosphat (BiPO_4) bestimmt¹⁾, ihr Gehalt an Perchlorat durch Fällung mit Nitronacetat.²⁾ Da die Gleichgewichtseinstellung in den verschiedenen

¹⁾ Die Fällung des Wismuts in perchlorsaurem Lösung mittels Phosphorsäure gelingt leicht und glatt, wenn die diesbezüglichen Analysenvorschriften [GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl. (1927), System Nr. 19, S. 92) sinngemäß auf den vorliegenden Fall übertragen werden.

²⁾ Hierbei wurde zunächst das Wismut mittels Ammoncarbonat als basisches Wismutcarbonat gefällt; erst in dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat wurde Nitronperchlorat ausgefällt.

sauren Lösungen offenbar ziemlich rasch vor sich geht, ergaben die Diffusionsversuche, die mit frisch bereiteten Lösungen angesetzt waren, genau dieselben Versuchsergebnisse, wie die mit Lösungen, die vorher monatelang gestanden hatten. Immerhin war die Einstellung nicht momentan; denn bei den Leitfähigkeitstitrations zum Beispiel dauerte es nach jedem Laugenzusatz einige Minuten, bis die Leitfähigkeit konstant wurde.

3. Die Diffusionsversuche

Die Diffusionsversuche zur Ermittlung der Molekulargröße der Bismutylperchlorate in Lösungen mit verschiedenem Perchlorsäuregehalt wurden nach der Methode von OEHOLM¹⁾ durchgeführt. Diese Methode ist wiederholt von G. JANDER und seinen Mitarbeitern²⁾ benutzt worden. Die experimentelle Durchführung des Verfahrens und die Auswertung der Versuche geschah genau so, wie dort beschrieben ist. Die Lösungen waren immer etwa 0,1-molar in bezug auf BiOOH. Um die durch die elektrostatische Verkettung von Anion und Kation bedingten, der ungehinderten Diffusion der Kationen entgegenwirkenden Kräfte auszuschalten, wurde die Diffusion nach ABEGG und BOSE³⁾ immer in Gegenwart eines mindestens zehnfachen Überschusses an indifferentem Fremdelektrolyt vorgenommen. Bei den Lösungen, deren Konzentration an Perchlorsäure geringer als 1-molar war, wurde deshalb immer soviel Natriumperchlorat zugegeben, daß die Gesamtkonzentration an Perchlorationen etwa 1-molar wurde. Nach ungefähr 10 Tagen wurde der Inhalt der Diffusionszylinder, in vier gleiche Schichten getrennt, abgelassen. Der Wismutgehalt der ersten (von unten!), der dritten und der vereinigten zweiten und vierten Schicht wurde bestimmt. Bei der Fällung des Wismuts als Phosphat mußte in den schwach sauren Lösungen vor der Fällung soviel Perchlorsäure zugesetzt werden, daß die Lösung daran 1—2-normal war. Anderenfalls bildete sich ein schwer filtrierbarer Niederschlag. Eine Auflösung des Wismutphosphates trat dadurch nicht ein. Die Analysen gaben gut übereinstimmende Resultate. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

¹⁾ L. W. OEHOLM, Z. phys. Chem. 70 (1910), 378.

²⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter, Koll.-Ztschr. Erg.-Bd. 36 (1925), 113; Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 331; Z. phys. Chem. Abt. A. 149 (1930), 97; Kolloidchem. Beih. 41 (1934), 7.

³⁾ R. ABEGG u. E. BOSE, Z. phys. Chem. 30 (1899), 545.

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Mol. Konz. BiOClO ₄	Mol. Konz. NaClO ₄	Mol. Konz. HClO ₄	Mole HClO ₄ auf 1 Mol BiOOH	$D_{10 \cdot z}$ Mittelwert
1	0,1	0,975	0,025	1,25	0,246
2	0,104	0,83	0,034	1,32	0,251
3	0,1	0,95	0,05	1,50	0,256
4	0,1	0,9	0,1	2,0	0,267
5	0,1	0,75	0,15	2,5	0,273
6	0,104	0,7	0,199	2,91	0,284
7	0,104	0,8	0,2	3,0	0,274
8	0,104	0,75	0,246	3,36	0,313
9	0,104	0,645	0,255	3,45	0,305
10	0,104	0,6	0,3	3,88	0,338
11	0,104	0,5	0,4	4,83	0,382
12	0,104	0,4	0,5	5,82	0,394
13	0,104	0,3	0,6	6,77	0,408
14	0,104	0,2	0,7	7,73	0,402
15	0,104	0,1	0,8	8,69	0,410
16	0,104	—	0,9	9,70	0,405
17	0,104	—	1,0	10,66	0,389
18	0,1	—	1,2	13,0	0,396
19	0,104	—	1,5	15,42	0,399
20	0,104	—	2,03	20,5	0,390
21	0,104	—	2,54	25,5	0,388
22	0,1	—	3,0	31,0	0,390

Die angegebenen Werte der Diffusionskoeffizienten $D_{10 \cdot z}$ sind Mittelwerte aus jeweils mehreren Diffusionsversuchen. Sie sind mit dem Temperaturkoeffizienten 2,6% pro Grad auf die Vergleichstemperatur von 10° C umgerechnet worden. Die so ermittelten speziellen Diffusionskoeffizienten für die wismuthaltigen Kationen sind in Fig. 1 — unterer Teil der linken Y-Achse — Kurve I in Abhängigkeit von dem Verhältnis Perchlorsäure : Bismutylhydroxyd aufgetragen. Wie aus der Figur hervorgeht, verläuft die Kurve I in dem Gebiet, in dem der Überschuß an Säure über Wismut größer ist als 6,5, fast horizontal. Es ist anzunehmen, daß in diesen stark sauren Lösungen monomolekular verteiltes Wismutperchlorat vorliegt. Das wird auch dadurch noch wahrscheinlich gemacht, daß der Wert des Diffusionskoeffizienten von der gleichen Größe ist, wie derjenige der bisher untersuchten dreiwertigen Kationen, soweit diese als monomolekular gelten können. Die äußerst schwache Biegung des ersten Kurvenstückes nach oben kann unter anderem daher kommen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von der in den sehr verschieden sauren Lösungen sicherlich nicht gleichmäßigen Hydratation beeinflusst wird. Außerdem werden die wismuthaltigen Kationen in dem weiten Bereich der Perchlorsäurekonzentration wahrscheinlich nicht den gleichen Perchloratgehalt aufweisen. Entsprechendes ist auch schon früher

beobachtet worden. Wenn die Anzahl der Mole Perchlorsäure pro 1 Mol Bismutylhydroxyd, BiOOH , geringer als 6 ist, nehmen die Werte des Diffusionskoeffizienten mit sinkender Säurekonzentration ab, und zwar fällt Kurve I zunächst stark ab, bis das Verhältnis Perchlorsäure : Bismutylhydroxyd einen Wert von 3:1 erreicht hat. Dieses Kurvenstück entspricht einem Aggregationsvorgang: Auf dem steilen Teil der Kurve nehmen die Werte des Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$ ab von etwas über 0,39 bis auf 0,28. Nach E. RIECKE¹⁾ hat folgende Beziehung zwischen den Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2

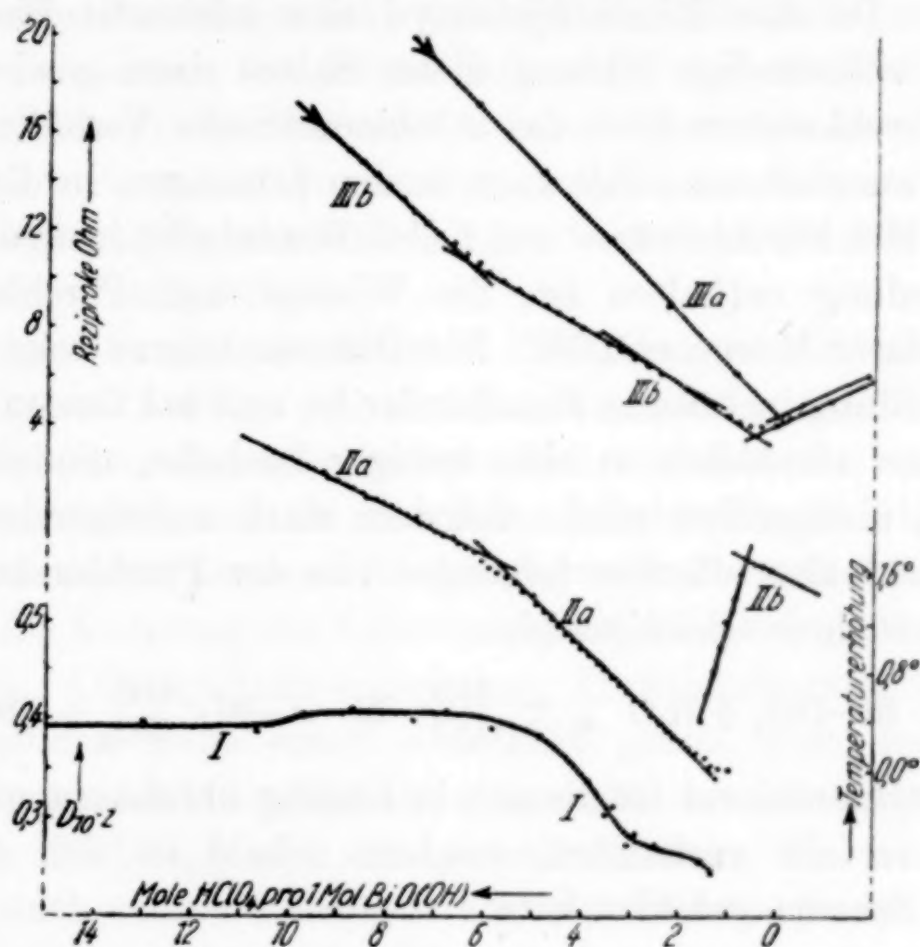


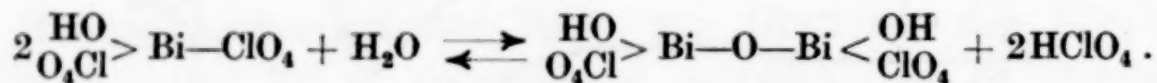
Fig. 1

und den Molekulargewichten M_1 und M_2 zweier ähnlicher Stoffe Gültigkeit: $D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2}$. Daraus ergibt sich in diesem Falle $M_2 : M_1 = 2 : 1$. Das Molekulargewicht der bei der Hydrolyse entstehenden wismuthaltigen Kationen hat sich also mit abnehmendem Säureüberschuß bis zu dem Punkte, bei dem in der Lösung auf 1 Bismutylhydroxyd noch 3 Perchlorsäure kommen, verdoppelt. Bei weiterer Abnahme der Säurekonzentration verläuft die Diffusionskurve wieder flacher. Wenn jedoch das Verhältnis von Perchlorsäure : Bismutylhydroxyd = 1,5:1 unterschritten wird, fängt die Kurve wieder an, stärker zu fallen. Hier werden also noch höher aggregierte

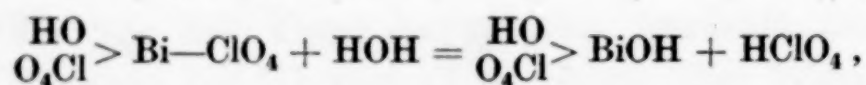
¹⁾ E. RIECKE, Z. phys. Chem. 6 (1890), 564; R. O. HERZOG, Biochem. Ztschr. 11 (1908), 177; Z. Elektrochem. 16 (1910), 1003.

Hydrolyseprodukte gebildet. Bei Lösungen, in denen das Verhältnis von Perchlorsäure: Bismutylhydroxyd kleiner ist als 1:1, konnte das Diffusionsvermögen nicht gemessen werden, da die hier vorhandenen aggregierten Hydrolyseprodukte durch das überschüssige Natriumperchlorat weitgehend ausgefällt werden. Aus diesen Diffusionsmessungen lassen sich folgende Rückschlüsse auf die Hydrolysevorgänge ziehen:

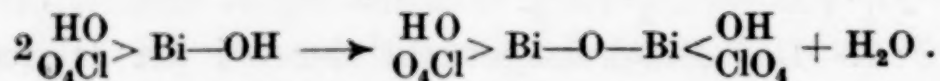
Aus Lösungen, die einen geringen Überschuß an Perchlorsäure enthalten, kristallisiert stets ein Salz der Zusammensetzung $\text{BiOClO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ aus. Da das Wismuthydroxyd eine schwache Base ist, erfordert die vollständige Bildung dieses Salzes einen gewissen Überschuß an Perchlorsäure über das stöchiometrische Verhältnis hinaus. Es ist also anzunehmen, daß auch in den Lösungen, in denen etwas mehr als 1 Mol Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd kommen, eine Verbindung enthalten ist, die Wismut und Perchlorsäure in äquimolekularer Menge enthält. Die Diffusionskurve zeigt nun, daß diese Verbindung in Lösung dimolekular ist und bei Zusatz von mehr Perchlorsäure allmählich in eine weniger basische, monomolekulare Verbindung übergeführt wird. Auf dem stark ansteigenden Teil der Kurve besteht also offenbar folgendes von der Perchlorsäurekonzentration abhängiges Gleichgewicht:



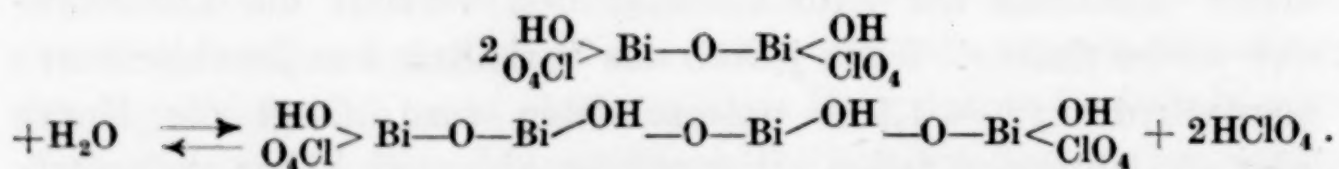
Das Bismutylperchlorat ist danach in Lösung überhaupt nicht monomolekular verteilt vorhanden, sondern sobald es sich etwa nach folgendem Schema gebildet hat:



geht es sofort unter Wasserabspaltung in das dimolekulare Produkt über:



Bei weitergehender Verringerung der Säurekonzentration setzen analoge Kondensationsvorgänge ein, die man etwa durch folgendes Schema verdeutlichen kann:



Derartige Hydrolyseprodukte sind aber unter den vorliegenden Bedingungen so schwer löslich, daß sich bei den Diffusionsversuchen

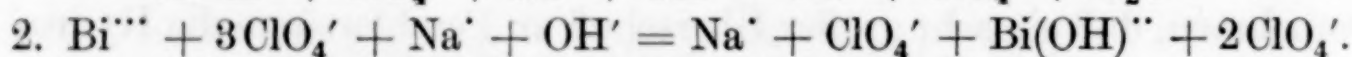
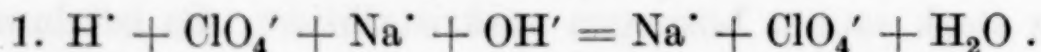
nur der Beginn der Reaktion erkennen läßt. Tatsächlich hat nun der Niederschlag, wie weiter unten noch näher gezeigt wird, gerade die der obigen Formulierung entsprechende Zusammensetzung. Über die Hydrolyse in den stärker sauren Lösungen sagen die Diffusionsversuche dagegen nichts aus. Hier führten die übrigen Methoden weiter.

4. Die Titrationsversuche

Die nachstehend beschriebenen Titrationsversuche sind sämtlich mehrmals wiederholt worden. Die Ergebnisse waren immer gut reproduzierbar, vorausgesetzt, daß die Versuchsbedingungen genau die gleichen waren. Die Titrationskurven sind ebenfalls in Fig. 1 abgebildet. Damit die Kurven unter sich und mit den Ergebnissen der Diffusionsversuche unmittelbar verglichen werden können, ist als gemeinsamer Abszissenmaßstab das Verhältnis Perchlorsäure : Bismutylhydroxyd aufgetragen.

Bei einer konduktometrischen Titration ist die Steigung der Titrationskurve bedingt durch das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der verschwindenden und der neu entstehenden Ionen. Ändert sich nun an einem bestimmten Punkte die Steigung, so zeigt dies an, daß ein neuer Vorgang einsetzt, bzw. daß die Reaktion, die bisher die Änderung des Leitvermögens beherrschte, in den Hintergrund tritt. Die konduktometrischen Titrationskurven können uns im vorliegenden Falle somit Aufschluß geben über den Existenzbereich der verschiedenen Hydrolyseprodukte des „normalen“ Wismutperchlorats, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{aq.}$, das gemäß FICHTER und JENNY (l. c.) aus ganz stark sauren Lösungen auskristallisiert. Es ist danach anzunehmen, daß ein sehr großer Überschuß an Perchlorsäure die Hydrolyse des Wismutperchlorats vollständig zurückdrängen wird. Um den gesamten Hydrolysevorgang durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen zu können, wäre es daher notwendig, von sehr stark sauren Lösungen auszugehen und die überschüssige Säure allmählich mit Lauge abzutitrieren. In solchen sehr gut leitenden Lösungen treten aber sehr leicht Polarisationserscheinungen auf, die eine genaue Messung des Leitvermögens unmöglich machen. Durch Verwendung eines Wechselstromes genügend hoher Frequenz ließe sich diesem Übelstande abhelfen. Leider sind jedoch derartige Meßmethoden zurzeit noch nicht so weit entwickelt, daß man die Messungen mit der erforderlichen Genauigkeit durchführen kann. Wir haben daher niederfrequenten Wechselstrom verwendet und, unter Verzicht auf direkte Messungen in den sauersten Lösungen, versucht, aus dem

Gang der Leitfähigkeit im schwächersauren Gebiet Rückschlüsse auf die Vorgänge in den sauersten Lösungen zu ziehen. Mit dem zur Verfügung stehenden Synchrongleichrichteraggregat, das Wechselstrom mit einer Frequenz von 300 Hertz lieferte, war es möglich, Lösungen zu titrieren, die bis zu einem Mol Perchlorsäure im Liter enthielten.¹⁾ Die Kurve *IIIa* der Fig. 1 — obere Bezeichnung der linken Y-Achse — gibt die Titration einer etwa 1n-Lösung freier Perchlorsäure mit 9 n-Natronlauge wieder.²⁾ Die Kurve fällt infolge des Verschwindens der sehr schnell wandernden Wasserstoffionen, an deren Stelle die langsamer wandernden Natriumionen treten, bis zum Äquivalenzpunkt steil ab, steigt jedoch später infolge des Laugenzusatzes wieder steil an. Die Kurve *IIIb* stellt eine Titration dar, bei der unter sonst gleichen Bedingungen etwa ein Drittel der Wasserstoffionen durch Wismutionen ersetzt ist. Diese Kurve besteht aus vier Geraden mit verschiedenen Neigungen, zwischen denen die auch sonst zu beobachtenden, mehr oder weniger ausgedehnten, gebogenen Übergangsgebiete liegen. Die Neigung des ersten Astes — von links aus — ist etwas geringer als die der Neutralisationskurve der freien Perchlorsäure. Dies besagt, daß bereits in diesem verhältnismäßig sauren Gebiet die zugesetzten Hydroxylionen nicht nur die schnell wandernden Wasserstoffionen der Perchlorsäure abfangen, wodurch die Leitfähigkeit stark absinkt, sondern daß sie sich daneben auch mit dem Wismutperchlorat zu basischem Salz verbinden, wodurch die Leitfähigkeit nur unwesentlich geändert wird. Es verlaufen also nebeneinander die beiden folgenden Reaktionen:



Ob man die Wismutsalze als völlig oder nur teilweise dissoziiert formuliert, hat auf das Ergebnis keinen wesentlichen Einfluß. Aus der Neigung der Kurve läßt sich bei Berücksichtigung der verschiedenen Äquivalentleitfähigkeiten größenordnungsmäßig schätzen, daß bei der vorliegenden Konzentration an Wismutperchlorat diese Hydrolysenreaktion schon bei einem etwa zwanzigfachen Überschuß an Perchlorsäure einsetzt. Diese Reaktion erreicht offenbar ihr Ende, sobald etwa 6,5 Mole Perchlorsäure auf 1 Mol Wismut kommen, und es setzt nun die Hydrolyse des $\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ zu $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ bzw.

¹⁾ Vgl. hierzu: G. JANDER u. A. EBERT, Z. Elektrochem. 41 (1935), 790; ferner G. JANDER u. O. PFUNDT, Leitfähigkeitstitrationsen u. Leitfähigkeitsmessungen. II. Aufl. Stuttgart 1934.

²⁾ Die Meßgenauigkeit ist größer, als es in der Figur zum Ausdruck kommt.

dessen Kondensationsprodukt ein. Da diese Hydrolyse auf ein kleineres Gebiet zusammengedrängt ist, verläuft die Kurve noch flacher als auf dem ersten Ast. Die Aggregationsreaktion zu $(\text{BiOH})_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$, durch welche die Zahl der Wismutionen auf die Hälfte vermindert wird, wodurch also die Leitfähigkeit verstärkt abnehmen müßte, tritt infolge des überragenden Einflusses der Wasserstoffionen auf die Gesamtleitfähigkeit überhaupt nicht in Erscheinung. Vom Verhältnis 2,5 Mole Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd an fällt die Kurve wieder stärker ab. Man darf wohl annehmen, daß hier die Hydrolyse des $\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ praktisch zu Ende ist und nun der schon oben erwähnte Kondensationsvorgang zu $(\text{BiOH})_4\text{O}_3(\text{ClO}_4)_2$ einsetzt. Sobald dieses Produkt völlig ausgefallen ist, steigt die Leitfähigkeit infolge der zugesetzten Natronlauge wieder an. Daß bei dem verhältnismäßig so großen Überschuß von 6 Molen Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd schon die Aufspaltung des normalen Wismutperchlorates, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$, zum ersten Hydrolyseprodukt, $\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ beendet ist, steht auch mit früheren Beobachtungen in guter Übereinstimmung. So hat D. F. SMITH¹⁾ das Leitvermögen einer Reihe von Wismutperchloratlösungen mit wechselndem Gehalt an Perchlorsäure in der Absicht gemessen, die Mengenverhältnisse der verschiedenen basischen Wismutverbindungen zu bestimmen. Es hat sich dabei ergeben, daß selbst bei einem Zusatz von 4 Molen Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd höchstens 40–50% der von ihm monomolekular formulierten Verbindung $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ in die weniger basische Verbindung $\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ überführt sein können. Daß diese letztere Verbindung bei dem Verhältnis Perchlorsäure : Bismutylhydroxyd = 6 : 1 vorwiegend vorliegt, ist also auch auf Grund der SMITH'schen Messungen außerordentlich wahrscheinlich.

Diese Deutung der Leitfähigkeitskurve steht auch mit den Ergebnissen der Diffusionsversuche in guter Übereinstimmung: Diese haben ergeben, daß im sauersten Gebiet monomolekulare Verbindungen vorliegen. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve ist zu schließen, daß in diesem Gebiet aus dem monomolekularen $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ das ebenfalls monomolekulare $\text{BiOH}(\text{ClO}_4)_2$ entsteht. Sinkt der Überschuß der Perchlorsäure unter 6,5 Mole, so zeigt die Titrationskurve einen Knick, und die Werte der Diffusionskoeffizienten sinken allmählich ab auf den Wert der dimolekularen Verbindung. Es muß danach hier eine Aggregation einsetzen, die von der Perchlorsäurekonzentration abhängig ist. Als solche kommt nur die oben erwähnte Kon-

¹⁾ D. F. SMITH, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 363.

densationsreaktion zu $(\text{BiOH})_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ in Frage. Diese Reaktion ist zu Ende, sobald der Überschuß der Perchlorsäure auf 2,5 Mole abgesunken ist; die Diffusionskurve verläuft infolgedessen wieder flacher. Bei weiterer Verringerung des Perchlorsäureüberschusses setzt die Hydrolyse zu $(\text{BiOH})_4\text{O}_3(\text{ClO}_4)_2$ ein, die Diffusionskurve beginnt infolgedessen wieder stärker zu fallen und in der Leitfähigkeitskurve tritt ein neuer Knick auf.

Zur Bestätigung der konduktometrischen Versuche wurden einige thermometrische Titrations vorgenommen. Bezüglich der Durchführung des Verfahrens sei auf Arbeiten von JANDER, JAHR und HEUKESHOVEN hingewiesen.¹⁾ Es ist untunlich, bei diesen Messungen von stark sauren Lösungen auszugehen und diese mit Lauge zu titrieren, da die starke Wärmetönung infolge der Neutralisation der überschüssigen Perchlorsäure alle übrigen Wärmetönungen überdecken würde. Es wurde vielmehr von einer rein wäßrigen Bismutylperchloratlösung ausgegangen und zu dieser Perchlorsäure hinzugefügt. Die Kurve *IIa* der Fig. 1 — gültig ist die Bezeichnung der rechten Y-Achse — gibt die Titration von 75 cm³ 0,15 m-Bismutylperchloratlösung mit 9 m-Perchlorsäure wieder. Als Ordinate ist die Temperaturerhöhung in Graden Celsius angegeben. Die Kurve verläuft anfänglich recht steil, bis soviel Perchlorsäure zugesetzt worden ist, daß ungefähr das Verhältnis Perchlorsäure:Bismutylhydroxyd = 6:1 erreicht wird. Hier tritt ein deutlicher Knick auf. Der oberste Ast der Kurve hat einen kleineren Neigungswinkel. Daß der Verlauf des unteren Kurvenastes nicht etwa allein der Verdünnungswärme der Perchlorsäure zuzuschreiben ist, wurde nachgeprüft, indem ein entsprechendes Volumen reines Wasser mit 9 m-Perchlorsäure titriert wurde. Die so erhaltene Kurve, die infolge der Verdünnungswärme ebenfalls ansteigt, zeigt keinen ausgesprochenen Knick und verläuft mit dem oberen Aste (oberhalb 6 Mol Perchlorsäure!) der thermometrischen Titrationskurve der Bismutylperchloratlösung fast parallel. Die Wärmetönung beim Zusatz der ersten 5 Mole Perchlorsäure entspricht etwa der halben Neutralisationswärme einer starken Base mit einer starken Säure. Diese Wärmetönung setzt sich zusammen aus den Wärmetönungen, die durch die Aufspaltung der kondensierten Produkte und die Änderung der Dissoziation und Hydrolyse der Wismutsalze hervorgerufen werden. Von diesen Reaktionen dürfte die „Neutralisation“ des $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ zu $\text{BiOH}(\text{ClO}_4)_2$ die größte

¹⁾ G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 415; 201 (1931), 377.

Wärmetönung hervorrufen. Die Wärmetönung infolge der bei weiterem Säurezusatz einsetzenden Bildung des neutralen Salzes läßt sich neben der großen Verdünnungswärme der Perchlorsäure leider nicht erkennen.

Die thermometrische Titration einer schwach perchlorsauren Bismutylperchloratlösung mit Natronlauge lieferte nur, wie aus Kurve *I Ib* der Fig. 1 — ebenfalls rechte Bezeichnung der Y-Achse — hervorgeht, eine Bestätigung der schon mitgeteilten Tatsache, daß die Richtungsänderung der Kurve, der das Ausfällen eines Niederschlages entspricht, bei dem Verhältnis Perchlorsäure:Bismutylhydroxyd = 0,5:1 liegt.

Viel mehr besagen auch die potentiometrischen Titrations nicht. Die Anwendung der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode ist für wismuthaltige Lösungen mit großen Schwierigkeiten verbunden, vielleicht infolge einer Reduktionswirkung des naszierenden Wasserstoffes auf die Wismutsalzlösung. Sicher entscheiden ließe sich dies jedoch nur durch eine eingehendere Untersuchung. Es wurde deshalb eine Chinhydronelektrode verwendet. Da das Chinhydron offenbar aber auch mit dem Wismutsalz irgendwie reagiert, konnten bei Verwendung dieser Elektrode ebenfalls keine absolut richtigen p_H -Werte erzielt werden. Der Kurvenverlauf war jedoch immer derselbe und auch bei diesen Titrations lag der Wendepunkt der Kurve immer beim Verhältnis Perchlorsäure:Bismutylhydroxyd = 0,5:1.

5. Optische Messungen

Wie auseinandergesetzt wurde, gaben zwar die konduktometrischen und die potentiometrischen Messungen sowie auch die thermometrischen Titrations eine Erweiterung der Vorstellungen über die Hydrolyseerscheinungen und Aggregationsvorgänge in Wismutperchloratlösungen verschiedener Perchlorsäurekonzentration, aber noch kein völlig abgeschlossenes Bild. Es war jedoch auf Grund früherer Erfahrungen die Hoffnung berechtigt, daß die Spektren der einzelnen Hydrolyseprodukte genügend verschieden sein würden, so daß es möglich sein müßte, aus der Änderung der Lichtabsorption mit der Perchlorsäurekonzentration Rückschlüsse auf den Existenzbereich des Wismutperchlorats, $Bi(ClO_4)_3$, und seiner Hydrolyseprodukte zu ziehen.

Die Messung der Lichtabsorption ist bereits des öfteren von G. JANDER u. Mitarbeitern¹⁾ zur Klärung von Hydrolysevorgängen

¹⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter, letzte Mitteilung: Z. phys. Chem. Abt. A. 168 (1934), 283; vgl. auch: Z. phys. Chem. Abt. A. 144 (1929), 197.

mit Erfolg herangezogen worden. Insbesondere hat sich bei diesen Untersuchungen ergeben, daß Kondensationsvorgänge eine Verschiebung des Absorptionsbeginnes nach längeren Wellen und einen flacheren und ausgeglicheneren Verlauf der Spektralkurve hervorrufen. Die Aufnahme der Spektren wurde nach der schon öfters beschriebenen photographischen Methode vorgenommen. Es wurde ein großer Spektrograph von FUESS benutzt, der mit einer Sektorenphotometeranordnung nach SCHEIBE kombiniert war. Als Maß der Absorption wurde der Extinktionskoeffizient gewählt, der folgendermaßen definiert ist:

$$K = \frac{p}{c \cdot d} \cdot \log \frac{100}{n}.$$

In der Gleichung bedeuten c die Konzentration der Lösung in Molen pro Liter, d die durchstrahlte Schichtdicke, n die Sektorenöffnung in Prozenten und p den sogenannten SCHWARZSCHILDschen Faktor. Die Größe des letzteren ist etwas von der Wellenlänge abhängig. Da er für die benutzten Agfa-Ultraviolettplatten nicht bekannt ist, wurde er gleich eins gesetzt. Der durch diese Vernachlässigung begangene Fehler beträgt höchstens einige Prozent und liegt somit innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Die Lösungen, deren Absorption gemessen wurde, waren in bezug auf Bismutylhydroxyd teils 0,1 mol., teils 0,01 mol. und enthielten denselben Zusatz an Fremdelektrolyt wie die Diffusionslösungen. Um die Absorption des Lösungsmittels zu kompensieren, wurde gleichzeitig das Spektrum von Lösungen aufgenommen, die lediglich den Fremdelektrolyt in derselben Konzentration enthielten. Die Werte für die 0,01 m-Lösungen sind, wegen der Änderung der Hydrolyse mit der Konzentration, mit denen der 0,1 mol. zwar nicht direkt vergleichbar. Durch eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellen lassen sich aber ihre Absorptionskurven an die der konzentrierteren Lösungen anschließen. Die Werte der Extinktionskoeffizienten der 0,1 m-Lösungen sind in Fig. 2 graphisch wiedergegeben. Die Spektren stellen Absorptionskanten im nahen Ultraviolett dar. Die Kurve VI gibt das Spektrum einer Lösung wieder, in der auf 1 Mol Wismuthydroxyd 30 Mole Perchlorsäure kommen. Die Kurve dürfte einen Endzustand für sehr großen Perchlorsäureüberschuß darstellen. Verringert man allmählich den Perchlorsäureüberschuß, so rückt der Absorptionsbeginn langsam nach längeren Wellen vor. Der obere Teil der Kurve bleibt jedoch zunächst ungeändert. Die Kurve V zeigt, wie sich das Spektrum geändert hat, wenn die Perchlorsäurekonzentration auf den 10 fachen

Betrag der Wismutkonzentration verringert wurde. Bei weiterer Verringerung des Perchlorsäureüberschusses setzt sich die Verschiebung des Absorptionsbeginnes in ähnlicher Weise fort. Kurve IV zeigt dies für eine Lösung, in der 7 Mol Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd kommen. Sobald jedoch dieses Verhältnis unterschritten wird, verläuft die Änderung in einer anderen Weise, indem sich nämlich jetzt vor allem der obere Teil der Kurve nach dem sichtbaren Gebiet verschiebt. Die Kurven werden dadurch zunächst wieder steiler (Kurve III; Verhältnis Perchlorsäure:Bismutylhydroxyd = 5:1). Die weitere Herabsetzung der Perchlorsäurekonzentration bewirkt wieder bevorzugt eine Verschiebung des unteren

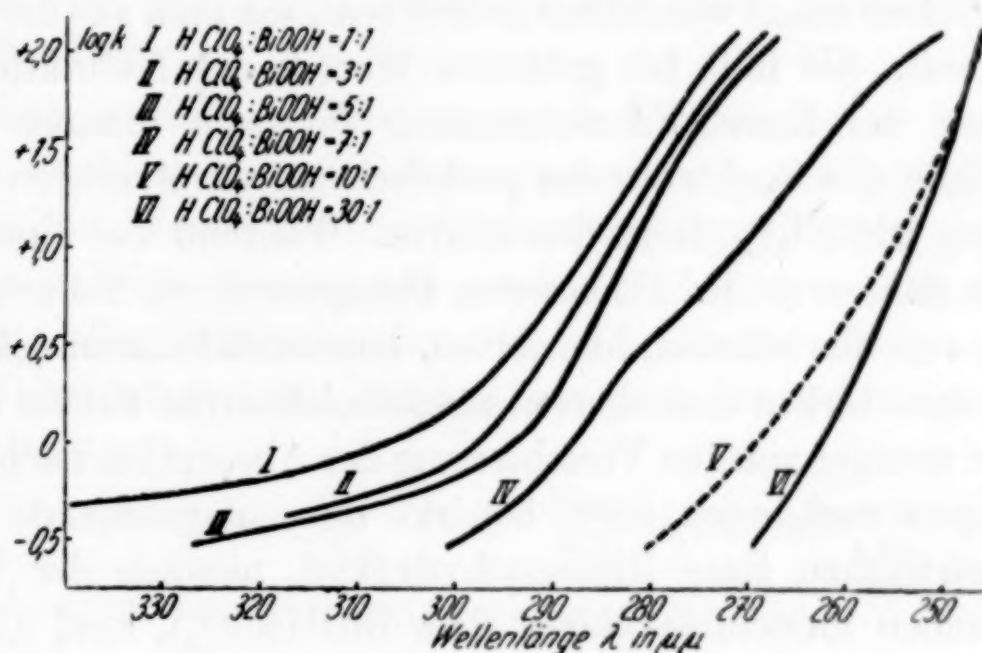


Fig. 2

Teiles der Kurven, allerdings sind diese Änderungen jetzt merklich kleiner. Die den Kurven II und I zugrunde liegenden Lösungen enthalten nur mehr 3 bzw. 1 Mol Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd.

Bei Berücksichtigung der nach den früher besprochenen Methoden erhaltenen Ergebnisse lassen sich die Spektren folgendermaßen deuten: Kurve II stellt das Spektrum einer Lösung dar, in der 3 Mol Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd kommen. Wie sich aus den Diffusionsversuchen ergibt, liegt in einer derartigen Lösung das bimolekulare Bismutylperchlorat vor. Aus den Diffusionsmessungen ergibt sich weiterhin, daß bei einer Verringerung der Säurekonzentration unter dieses Verhältnis die Aggregation noch zunimmt, bei einer Vergrößerung dagegen die allmähliche Aufspaltung zu monomolekularen Produkten einsetzt. Wie es nach den Befunden bei zahlreichen anderen Systemen zu erwarten war, verschiebt sich mit der

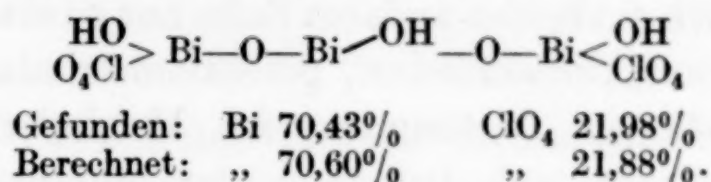
zunehmenden Aggregation der Beginn der Absorptionskurve nach längeren Wellen (Kurve *I*), wobei gleichzeitig der Verlauf der Kurve flacher wird; bei der Aufspaltung des bimolekularen Produktes andererseits erleidet die Spektralkurve eine Verschiebung nach kürzeren Wellen (Kurve *III*). Immerhin sind die Verschiebungen im Vergleich zu analogen Fällen verhältnismäßig gering. Größere Änderungen treten erst bei weiterer Zurückdrängung der Hydrolyse auf. In der Lösung, deren Spektrum Kurve *IV* wiedergibt, dürfte nach den Titrationsversuchen die Bildung des $\text{BiOH}(\text{ClO}_4)_2$ vollendet sein, vielleicht ist schon eine geringe Menge des $\text{BiOH}(\text{ClO}_4)_2$ in $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ übergegangen. Die Konzentration des letzteren wird bei 10fachem Säureüberschuß schon wesentlich größer sein, wie man aus der Kurve *V* ersehen kann. Sie fällt bei größeren Werten des Extinktionskoeffizienten mit der Kurve *VI* zusammen, die nach unseren früheren Überlegungen das Spektrum des praktisch unhydrolysierten Wismutperchlorats, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$, darstellen dürfte. Während bei einer Anzahl schwacher Säuren (z. B. Arsensäure, Phosphorsäure, Tellursäure) der Übergang von der schwach ionisierten, monomolekularen („Pseudo“-) Säure zu den stärker dissoziierten monomolekularen Salzen mit einer mehr oder weniger starken Verschiebung der Absorption nach längeren Wellenlängen verbunden ist¹⁾, bewirkt der entsprechende Vorgang bei der schwachen Base Bismutylhydroxyd, nämlich der Übergang vom basischen monomolekularen Salz $\text{BiOH}(\text{ClO}_4)_2$ zum monomolekularen neutralen Salz eine beträchtliche Aufhellung der Farbe (im weiteren Sinne des Wortes). Ob sich hier eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit andeutet, oder ob die Erscheinung auf das Wismut beschränkt ist, müssen weitere Versuche ergeben.

6. Präparative Untersuchungen

Die Untersuchung von FICHTER u. JENNY beschränkt sich auf das Bismutylperchlorat und die noch weniger basischen Salze. Wir haben diese Salze ebenfalls dargestellt, um durch eine röntgenographisch-kristallographische Untersuchung Kenntnis über ihren Aufbau zu erhalten. Da die Handhabung der Salze infolge der teilweise außerordentlich großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ziemlich schwierig ist, sind die Untersuchungen nicht ganz einfach, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die sich aus dem starken Absorptionsvermögen des Wismuts für Röntgenstrahlen ergeben. An dieser Stelle sei etwas näher auf die stärker basischen Verbindungen ein-

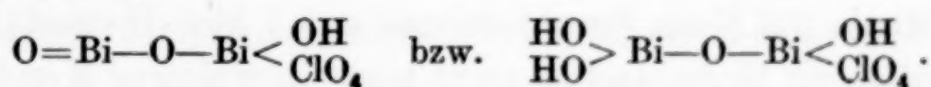
¹⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 263.

gegangen. Aus Lösungen, die Perchlorsäure und Bismutylhydroxyd in äquimolekularer Menge bei Gegenwart eines etwa 10fachen Überschusses an Natriumperchlorat enthalten, kristallisiert zuweilen ein gelbes Salz aus. Die Analyse ergab, daß es auf zwei Mole Perchlorsäure drei Mole Bismutylhydroxyd enthält. Man darf ihm deshalb wohl folgende Konstitution zuschreiben:



Das Salz ist nicht hygroskopisch. Es löst sich in Wasser nur zu einem vierzigstel Mol pro Liter, während sich vom Bismutylperchlorat etwa 5 Mol lösen.

Mit Lauge wird aus Wismutperchloratlösungen das bereits oben erwähnte, farblose Salz der Zusammensetzung $(\text{BiO})_2\text{OHClO}_4$, bzw. die um ein Mol Wasser reichere Verbindung $\text{Bi}_2(\text{OH})_3\text{OClO}_4$ ausgefällt. Sie sind in wäßriger Lösung, wie aus den Diffusionsversuchen (Kap. 3) hervorgeht, aller Wahrscheinlichkeit nach dimolekular — enthalten also 4 Wismutatome im Molekül — und dürften folgende Konstitution besitzen:



Die Analyse der letzteren Verbindung ergab:

Gefunden:	Bi	71,50%	ClO ₄	17,90%
Berechnet:	„	71,52%	„	17,01%

Die Löslichkeit beträgt 0,0268 Mol pro Liter. Während die Wasserstoffionenkonzentration einer $m/_{20}$ -Lösung von Bismutylperchlorat 10^{-4} Mol/Liter beträgt, ist die des gelben Salzes etwa 10^{-5} , die des letztgenannten etwa 10^{-7} Mol/Liter. Die direkte Fällung des basischen Salzes mit Lauge ergibt naturgemäß nur sehr kleine Kristalle. In einem Dialysierapparat, in dem eine Bismutylperchloratlösung gegen verdünnte Natronlauge diffundierte, ließen sich jedoch auch große, gut ausgebildete Kristalle erzielen. Über Chlorcalcium im Vakuumexsikkator gibt die wasserreichere Verbindung allmählich ein Mol Wasser ab. Verwendet man zur Fällung nur die berechnete Menge Lauge, so bleibt das ausgeschiedene Salz unter der Mutterlauge beliebig lange bestehen. Bei Gegenwart von überschüssiger Lauge wandelt es sich jedoch im Laufe von einigen Wochen im Bodenkörper um in grüngelbes Wismutoxyd, das relativ große, farnähnliche Kristalle bildet.

Zusammenfassung

Wismut verbindet sich mit Perchlorsäure außer zum neutralen Salz $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ zu drei gut definierten, basischen Salzen, in denen sich Wismut und Perchlorat in den molaren Verhältnissen 1:1, 3:2 und 2:1 befinden. In wäßriger Lösung setzt sich das neutrale Salz in das Bismutylperchlorat um. Während dieses in Wasser sehr leicht löslich ist, lösen sich die beiden anderen Salze nur zu etwa $\frac{1}{40}$ Mol/Liter. Mit Hilfe von konduktometrischen, potentiometrischen und thermometrischen Titrations, Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Diffusionsmethode und Aufnahme der optischen Absorptionsspektren wurde versucht, die Existenzbereiche der verschiedenen basischen Salze in Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Perchlorsäure bzw. überschüssigem Natriumperchlorat zu bestimmen. Es ergab sich dabei, daß in 0,1 m-Lösung (in bezug auf BiOOH) das neutrale Salz nur in sehr stark sauren Lösungen beständig ist und bereits beim Verhältnis 6,5 Mole Perchlorsäure:1 Mol Bismutylhydroxyd vollständig zu dem im festen Zustand noch nicht sicher bekannten $\text{BiOH}(\text{ClO}_4)_2$ hydrolysiert ist. Dieses hydrolysiert beim Verkleinern der Perchlorsäurekonzentration unter gleichzeitiger Aggregation zu der Verbindung $(\text{BiOH})_2\text{O}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$. Diese Reaktion ist beim Verhältnis 2,5 Mole Perchlorsäure auf 1 Mol Bismutylhydroxyd augenscheinlich zu Ende und es setzt nun ein weiterer Kondensationsvorgang zu $(\text{BiOH})_4\text{O}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$ ein. Infolge der Schwerlöslichkeit dieses Produktes ließen sich in der Lösung keine Untersuchungen mehr anstellen. Bei Gegenwart von überschüssiger Lauge setzt sich der Bodenkörper allmählich um zu gut kristallisiertem Wismutoxyd.

Oslo und Greifswald, Chemische Institute der Universitäten.
Februar 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1936.

Das Radonhydrat

Von B. A. NIKITIN¹⁾

Zahlreiche Darstellungsversuche chemischer Verbindungen von Elementen der Nullgruppe des periodischen Systems ergaben in den meisten Fällen bekanntlich negative Resultate. Die theoretische Berechnung der Bildungsenergie hypothetischer salzartiger Verbindungen inerter Gase, wie z. B. FNe, hat gezeigt, daß die Existenz derartiger Verbindungen unmöglich sei, da dieselben äußerst endothermisch sein müssen²⁾. Viele in der Literatur vorkommende Hinweise auf die Entdeckung chemischer Verbindungen von Elementen der Nullgruppe haben sich nicht bestätigt. Die Existenz einiger Verbindungen ist bewiesen, aber die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind ungenügend studiert worden. Daher ist noch gegenwärtig die Meinung vertreten, daß die Elemente der Nullgruppe keine chemischen Verbindungen bilden. F. PANETH³⁾ weist darauf hin, daß der Begriff des chemischen Elements als einer Substanz, die durch keine chemischen Methoden in einfachere Bestandteile zersetzbar ist, nicht verallgemeinert werden kann, da derselbe für die Elemente der Nullgruppe nicht anwendbar sei.

Am strengsten ist die Existenz von drei Verbindungen bewiesen. Das sind das von VILLARD⁴⁾ entdeckte kristallinische Argonhydrat und die von DE FARCRAND⁵⁾ entdeckten analogen Verbindungen des Kryptons und Xenons. Die Zusammensetzung derselben ist nicht genau festgestellt worden; auf ein Atom Edelgas enthalten dieselben 5—7 Mol Wasser. Auf Grund der Analogie mit den Hydraten anderer Gase, welche nie 5 oder 7 Mol Wasser enthalten, sondern meistens 6 Mol, ist mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch die Edelgase Hexahydrate bilden. Diese Verbindungen

¹⁾ Von E. FRITZMANN ins Deutsche übertragen.

²⁾ H. G. GRIMM u. K. F. HERZFELD, Z. Physik 19 (1923) 141.

³⁾ F. PANETH, Handb. d. Phys. Bd. XXII, Teil I, S. 475. J. Springer, Berlin 1933.

⁴⁾ P. VILLARD, Compt. rend. 123 (1896), 377.

⁵⁾ R. DE FARCRAND, Compt. rend. 176 (1923), 355; 181 (1925), 15.

sind wenig stabil und dissoziieren zu Gas und Wasser. In diesem Falle gibt es 2 Komponenten und 3 Phasen, daher entspricht jeder Temperatur ein ganz bestimmter Dissoziationsdruck. Bei 0° ist der Dissoziationsdruck des Argonhydrats gleich 105 Atm., der des Kryptonhydrats 14,5 Atm. und der des Xenonhydrats 1,45 Atm. Neon und Heliumhydrate werden bei dieser Temperatur selbst bei 260 Atm. nicht gebildet. Die Darstellung des Radonhydrats wurde für nicht möglich angesehen, da auch diese Verbindung einen merklichen Dissoziationsdruck besitzen muß und die Erzeugung von großen Mengen von Emanation unmöglich ist.

In letzter Zeit sind BOOTH und WILLSON¹⁾ bei der Analyse des Erstarrungsdiagramms im System Argon-Borfluorid zum Ergebnis gelangt, daß das Argon mit BF_3 eine Reihe Komplexverbindungen liefert. Wir ersehen also, daß die Edelgase in Verbindungen eingehen können, die zur Klasse von Komplexverbindungen mit neutralem Kern und mit Dipolmolekeln in der Außensphäre gehören. Offenbar ist die Bindungsnatur in den Hydraten der Edelgase dieselbe, wie in den Hydraten der gewöhnlichen Gase, von welchen etwa 20 Vertreter bekannt sind. Die meisten Gase bilden Hexahydrate, und nur die Halogenhydride und Ammoniak liefern Verbindungen mit einer geringeren Anzahl Wassermoleküle. VAN ARKEL und DE BOER²⁾ stellen sich die Bildung solcher Verbindungen in der Weise vor, daß die in der Außensphäre des Komplexes befindlichen Dipolmoleküle das neutrale im Komplexzentrum befindliche Molekül deformieren, und in demselben die Entstehung von induzierten elektrischen Momenten hervorrufen. Aber spätere quantitative Berechnungen haben erwiesen, daß allein durch elektrostatische Kräfte nicht nur die Bildung derartiger Verbindungen, sondern auch die Adsorptionserscheinungen der neutralen Moleküle nicht zu erklären sei, da die beobachteten Versuchsgrößen die berechneten weit übertreffen. Daher hat LONDON³⁾ zur Erklärung dieser Erscheinungen die Theorie der quantenmechanischen Wechselwirkungskräfte entwickelt.

Gegenwärtig ist es unmöglich, die Bildungsenergie solcher Komplexverbindungen zu berechnen. Aber man kann einen Vergleich der relativen Stabilität der Hydrate verschiedener Gase anstellen. Die Bildungswärme der Hexahydrate von C_2H_2 , CO_2 und N_2O ist

¹⁾ H. S. BOOTH u. K. S. WILLSON, Journ. Am. chem. Soc. **57** (1935), 2273.

²⁾ V. ARKEL u. DE BOER, Rec. Trav. Pays-Bas **47** (1928), 593.

³⁾ F. LONDON, Z. phys. Chem. (B) **11** (1930), 222.

von VILLARD¹⁾ bestimmt worden. Für die Bildungswärme dieser Gasaydrate aus Gas und Wasser gibt er die Größe von etwa $+15$ kcal an. In betreff anderer Hydrate fehlen derartige Bestimmungen. Daher kann man die Stabilität der Gashydrate nur auf Umwegen abschätzen. Wir können diejenigen Temperaturen vergleichen, bei denen die Dissoziationsdrucke gleich einer Atmosphäre sind. Ein solcher Vergleich läßt sofort eine Teilung dieser Verbindungen in zwei Gruppen zu. Die Gase, welche ein Dipolmoment aufweisen, sind bedeutend stabiler, als diejenigen Gase, bei denen dasselbe fehlt. So z. B. bildet das SO_2 ein Hydrat beim einfachen Durchleiten des Gases durch gekühltes Wasser. Der Dissoziationsdruck dieser Verbindung erreicht eine Atmosphäre bei $+7,1^\circ$.

Die Atome der Edelgase besitzen kein Dipolmoment. Daher werden wir hier die relative Stabilität der Hydrate von dipollosen Gasen besprechen. Für dieselben wird ein ganz bestimmter Parallelismus zwischen der Stabilität der Hydrate und der Molekularrefraktion der Gase festgestellt. In Tabelle 1 sind für verschiedene dipollose Gase die absoluten Temperaturen, bei denen die Dissoziationsdrucke der Hydrate gleich einer Atmosphäre sind²⁾, und die Molekularrefraktionen, die für die Natriumlinie D berechnet sind, angegeben.

Tabelle 1

Gas	A	K	CH_4	CO_2	N_2O	C_2H_2	Xe	C_2H_4	C_2H_6
T° . .	234	248	244	249,5	254	257	263	259	257
M . .	4,20	6,42	6,55	6,7	7,72	8,5	10,42	10,9	11,2

Der Vergleich dieser Größen zeigt, daß zwischen denselben ein bestimmter Zusammenhang besteht; da nämlich die Molekularrefraktion ein Maß der Polarisationskräfte, wie auch der LONDON'schen Kräfte ist. Wahrscheinlich spielen diese und jene Kräfte eine Rolle bei der Bildung derartiger Komplexverbindungen. Die Edelgase lassen sich gut den anderen Gasen einreihen. Natürlich ist keine direkte Proportionalität zwischen der Stabilität der Hydrate und der Molekularrefraktion zu erwarten, da hier eine ganze Reihe Nebenfaktoren, wie z. B. der Radiusunterschied der Gasmoleküle, hinzutritt. Außerdem haben wir als Maß der Stabilität der Hydrate nicht die Bildungswärme, sondern eine mit derselben nicht proportionale Größe ge-

¹⁾ VILLARD, Ann. chim. phys. (7) 11 (1897), 289.

²⁾ DE FARCRAND, Ann. chim. phys. (7) 29 (1903), 1; G. TAMMANN u. G. J. R. KRIEGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 179.

wählt. In diesem Falle haben wir eine Substitution auf Grund der Truttonregel angestellt, die nicht streng erscheint.

Aus dem oben Erwähnten folgt, daß die stabilsten Komplexverbindungen diejenigen Gase liefern werden, die die höchste Molekularrefraktion aufweisen. Der genaue Wert der Molekularrefraktion der Radiumemanation ist unbekannt, aber man kann behaupten, daß derselbe die Molekularrefraktion des Xenons bedeutend übertrifft¹⁾. Daher muß unter den Edelgasen das Radon am reaktionsfähigsten sein.

Aber wir wissen, daß die Komplexverbindungen der Gase einen bestimmten Dissoziationsdruck besitzen. Für die Verbindungen des Radons muß der Dissoziationsdruck im besten Falle einige Zehner Millimeter erreichen. Größere Mengen Emanation sind gegenwärtig nicht erzielbar. Daher ist zum Studium der Radonverbindungen ein anderer Weg zu wählen.

Bevor wir zur Beschreibung der Arbeitsmethode übergehen, müssen wir vorher bei den Bedingungen der Bildung der Gashydrate verweilen. Die Gashydrate können auf zweierlei Art dargestellt werden. Dieselben bilden sich verhältnismäßig leicht, falls der Gasdruck über der Wasserlösung des Gases den Dissoziationsdruck des Hydrats bei der gegebenen Temperatur übersteigt. Ausführlich werden wir den anderen Fall besprechen, nämlich die Bildung des Hydrates aus Gas und Eis, weil hier die Verhältnisse bedeutend einfacher liegen. In diesem Falle wird das Hydrat leicht gebildet, wenn die Versuchstemperatur nicht sehr unter 0° liegt. Natürlich muß dieselbe niedriger als der eutektische Punkt sein, denn sonst würde das Eis schmelzen und wir besäßen ein Gleichgewicht zwischen Hydrat, Lösung und Gas.

TAMMANN und KRIEGE²⁾ nahmen an, daß die Bildung des Hydrats aus Gas und Eis an der Oberfläche des festen Eises stattfindet. Aber einige Daten sprechen dafür, daß die Verbindungsreaktion des Gases mit den Wassermolekülen in der Gasphase verläuft. Auf jeden Fall können wir den Bildungsprozeß des Hydrats als einen nur in der Gasphase verlaufenden Prozeß ansehen, da die energetischen Verhältnisse der Reaktion und die Lage des Gleichgewichts nicht vom Reaktionswege abhängig sind, denn sonst würde

¹⁾ Die Größe der Molrefraktion des Radons kann annähernd berechnet werden und ist für unendlich große Wellenlänge gleich 13,75. Vgl. PORTER u. GUTHBERTSON, *Nature* 82 (1909), 7.

²⁾ G. TAMMANN u. G. J. R. KRIEGE, l. c.

das dem zweiten Prinzip der Thermodynamik widersprechen. Unser Fall ist bis zu einem gewissen Grade dem klassischen Fall der Dissoziation von CaCO_3 in CaO und CO_2 analog. Wir können uns vorstellen, daß bei Anwesenheit eines Gleichgewichts zwischen festem Hydrat, Eis und Gas die Gasphase wie an Wasser, so auch an Hydratdämpfen gesättigt ist. Die Hydratdämpfe befinden sich in beweglichem Gleichgewicht mit dem Gase und den Wasserdämpfen. Nehmen wir das feste Hydrat allein, so werden dessen Dämpfe in der Gasphase teilweise zersetzt. Der dabei entstehende Wasserdampfüberschuß kondensiert sich, weil jeder Temperatur ein bestimmter Wasserdampfdruck entspricht. Infolgedessen wird der Gasdruck steigen, bis die Gasphase an den Dämpfen des undissoziierten Hydrats gesättigt wird. Wir haben dann ein Gleichgewicht nicht nur zwischen dem festen Hydrat und dessen Dämpfen, sondern auch zwischen den sich bildenden und sich zersetzenden Hydratmolekülen in der Gasphase. Nehmen wir an, daß die Verbindung des Chlors mit Wasser, für die die Formel $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ festgestellt worden ist, in der Gasphase nach der Gleichung $\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Auf diese Reaktion kann das Gesetz der Massenwirkung angewandt werden, dessen Gleichung wir ohne Aktivitätskoeffizient schreiben, da wir das Druckgebiet unter 1 Atm. berücksichtigen.

$$\frac{[\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{O}]^6} = K.$$

Die Möglichkeit der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation der Gashydrate kann geprüft werden. ROOZEBOOM²⁾ bestimmte den Gleichgewichtsdissoziationsdruck des Chlorhydrats in Gegenwart von Hydrat und Eis und bei denselben Temperaturen in Gegenwart von Hydrat und überkühltem Wasser. Über dem überkühlten Wasser ist der Wasserdampfdruck größer als über dem Eise. In Gegenwart von überkühltem Wasser muß der Dissoziationsdruck des Hydrats geringer sein als in Gegenwart von Eis. Folglich muß das Produkt des Gasdruckes mit dem Wasserdampfdruck in der sechsten Potenz, wie im Falle der Dissoziation des Hydrats in Gas und Eis (E), so auch im Falle der Dissoziation desselben in Gas und Wasser (W) gleich sein: $[\text{Cl}_2]_E[\text{H}_2\text{O}]_E^6 = [\text{Cl}_2]_W[\text{H}_2\text{O}]_W^6$.

Ist der Druck der Hydratdissoziation in Gas und Eis bekannt, wie auch der Dampfdruck des Wassers über Eis und überkühltem

¹⁾ BOUZAT u. AZINIÈRES, Compt. rend. 177 (1923), 1444.

²⁾ B. ROOZEBOOM, Rec. Trav. Pays-Bas 3 (1884), 59; 4 (1885), 70.

Wasser (mit Korrektur auf die Dampfdruckabnahme infolge des gelösten Chlors), so kann man den Dissoziationsdruck des Hydrats zu Gas und Wasser berechnen. Für die Temperaturen -1° , -2° und -3° werden die Werte 224 mm, 202 mm und 185 mm berechnet, während ROOZEBOOM (l. c.) experimentell die entsprechenden Werte, 223, 200 und 183 mm fand. Diese Übereinstimmung beweist nicht nur die mögliche Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziationerscheinung der Gashydrate, sondern auch die Richtigkeit der für das Chlorhydrat festgestellten Formel, da die Übereinstimmung nur beim Koeffizient 6 zutrifft.

Endlich existieren experimentelle Angaben, daß die Gashydrate bei Temperaturen nahe 0° einen merklichen Dampfdruck des undissoziierten Hydrats aufweisen. So z. B. hat FARADAY¹⁾ ein Chlorhydrat hergestellt aus Wasser und Chlor, indem er einen großen Überschuß von Chlor anwandte. Dabei wurde alles zur Reaktion gewählte Wasser zu Hydrat gebunden und der Druck des Chlors war höher als der Gleichgewichtsdruck. In diesen Versuchen beobachtete FARADAY eine äußerst leichte Umkristallisierung des Chlorhydrats durch Sublimation in Abwesenheit von Eis. Die Möglichkeit einer Sublimation und Kristallisation der Gashydrate aus der Gasphase spricht dafür, daß auch beim gewöhnlichen Darstellungsverfahren dieselben in der Gasphase gebildet werden, und zwar in der unmittelbaren Nähe der Eisoberfläche. Sind unsere Auslegungen richtig, so können wir im allgemeinen Falle aussagen, daß in dem von Gas erfüllten Raume eine größere Menge verdampfen muß als im Vakuum.

Betrachten wir nun, was uns das Massenwirkungsgesetz für die Aufklärung der Frage über die Existenz des Radonhydrats geben kann. Da bei der Bildung des Hydrats aus Gas und Eis der Wasserdampfdruck bei konstanter Temperatur beständig bleibt, so können wir die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes in vereinfachter Form schreiben:

$$\frac{[\text{Rn} \cdot n\text{-H}_2\text{O}]}{\text{Rn}} = K.$$

In Gegenwart des festen Hydrats ist das System fixiert, da der Faktor $[\text{Rn} \cdot n\text{-H}_2\text{O}]$ konstant ist und folglich auch das Glied Rn. Vermindert man aber den Druck der Radiumemanation unter den Gleichgewichtsdruck, so zersetzt sich das ganze feste Hydrat. Aber in der

¹⁾ M. FARADAY, Experimental Researches in Chemistry and Physics. London 1859.

Gasphase bei Verringerung von Rn nimmt proportional auch die Menge des Hydrats ab. Geben wir der erwähnten Gleichung die Form

$$\frac{[\text{Rn} \cdot n\text{-H}_2\text{O}]}{[\text{Rn}] + [\text{Rn} \cdot n\text{-H}_2\text{O}]} = \alpha = \text{const.},$$

so können wir sagen, daß in der Gasphase der Hydratationskoeffizient α bei konstantem Gehalte von Wasserdämpfen von der absoluten Gasmenge unabhängig ist. Also, wie gering auch die Menge Radon in der Gasphase sein mag, es wird aus derselben der gleiche Anteil wie im Gleichgewichtspunkte des gasförmigen Hydrats mit dem festen hydratisiert werden.

Zum Beweis der Existenz des Radonhydrats und zum Studium einiger Eigenschaften desselben kann eine der neuesten Methoden der physikalisch chemischen Analyse herangezogen werden. Wie schon erwähnt, ist die Darstellung des festen Radonhydrats unmöglich. Aber der Versuch ist möglich, den Isomorphismus desselben mit dem Hydrate eines der gewöhnlichen Gase von bekannter Zusammensetzung zu beweisen. Wir wissen, daß die Radiumemanation mit dem Eise nicht isomorph ist¹⁾. Geht dieselbe aber in die feste Phase bei der Bildung des Hydrats irgendeines Gases, so beweist dieses, daß dieselbe ein ähnliches Hydrat bildet. Wird dabei das Radon zwischen der Gasphase und den Hydratkristallen eines Gases nach dem Gesetze BERTHELOT-NERNST verteilt, so ist dieser Umstand ein Beweis für die Existenz eines Isomorphismus zwischen der Rn-Verbindung und dem Hydrate des gewählten Gases. W. CHLOPIN und Mitarbeiter²⁾ und O. HAHN³⁾ haben in einer Reihe Arbeiten gezeigt, daß geringe Beimengungen radioaktiver Komponenten zwischen den Kristallen und der gesättigten Lösung irgendwelcher einfacher nichtaktiver Salze nach dem Gesetze BERTHELOT-NERNST nur in dem Falle verteilt werden, wenn das Salz der radioaktiven Komponente isomorph mit dem Salze der Makrokomponente und von völlig analoger Zusammensetzung ist. In letzter Zeit ist nach dieser Methode die Existenz von Verbindungen des zweiwertigen Poloniums bewiesen worden, die isomorph mit den entsprechenden Tellurverbindungen sind⁴⁾.

¹⁾ F. WITT, Wiener Ber. IIa, 139 (1930), 195.

²⁾ V. CHLOPIN, Ber. 64 (1931), 2653.

³⁾ O. HAHN, Ber. 59 (1926), 2014.

⁴⁾ V. CHLOPIN u. A. SAMARZEWA, Compt. rend. U.d.S.S.R. 4 (1934), 433.

Als Makrokomponenten wurden Hydrate zweier Gase gewählt, deren Zusammensetzung und Eigenschaften genügend gut untersucht sind, nämlich das Schwefeldioxydhydrat und Schwefelwasserstoffhydrat¹⁾.

Zum Beweis der Existenz von Radonverbindungen war erforderlich, die Verteilung der Emanation zwischen der Gasphase und den Hydratkristallen von SO_2 und H_2S zu studieren und zu zeigen, daß die Teilungskonstante (Konzentrationsverhältnis von Rn in beiden Phasen) nicht von der relativen Menge beider Phasen abhängig ist. Gearbeitet wurde unter dem eutektischen Punkte, wo das feste Hydrat im Gleichgewichte mit dem Eise und der Gasphase sich befindet. Trotzdem hier drei Phasen vorlagen, konnte sich das Radon nur zwischen zwei Phasen verteilen, da es mit der dritten Phase Eis nicht isomorph ist. Die experimentelle Methodik war sehr einfach. Die Hydrate von SO_2 und H_2S wurden bei unmittelbarer Einwirkung dieser Gase auf Eis gebildet. Der Versuch wurde in einem U-förmigen Rohre mit eingeschliffenem Stopfen und zwei Hähnen ausgeführt. Ins Rohr wurde Schnee gebracht und das Rohr in ein Dewargefäß mit einer Kältemischung von $t^0 = -3,5^0 \text{ C}$ gesenkt. Bei dieser Temperatur betrug der Dissoziationsdruck des Hydrats SO_2 203 mm; der eutektische Punkt des Systems liegt bei $-2,6^0$ ²⁾. Die Versuche wurden in zwei Richtungen, von oben und von unten ausgeführt. In den Versuchen von oben wurde in das evakuierte Rohr mit Schnee eine bestimmte Menge SO_2 geleitet, die schon Radon enthielt. In den Versuchen von unten wurde anfangs reines SO_2 und erst nach Entstehung des Hydrats von SO_2 Luft mit Rn eingeleitet. Der Druck im Rohr wurde mit dem atmosphärischen gleich gehalten. Das Reaktionsrohr wurde geraume Zeit bei der Temperatur $-3,5^0 \text{ C}$ gehalten, damit das ganze SO_2 -Hydrat sich mehrfach umkristallisieren konnte. Die Erreichung des Gleichgewichtes, d. h. der vollständigen mehrfachen Umkristallisierung des SO_2 -Hydrats war daran zu erkennen, daß beide Richtungen von oben und von unten ein und dieselbe Teilungskonstante lieferten und daß letztere während des andauernden Versuches sich nicht ändert. Zum Versuch wurden geringe Konzentrationen Rn von der Größe $10^{-12} \text{ g pro } 1 \text{ cm}^3$ angewandt. Nach Beendigung des Versuches wurde die Gasphase von der festen durch mehrfaches Aus-

¹⁾ Die Arbeit mit Cl_2 und Rn stellt gewisse experimentelle Schwierigkeiten dar, weswegen wir uns vom Studium des Systems Chlorhydrat-Radon enthielten.

²⁾ G. TAMMANN u. G. J. R. KRIEGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 179.

waschen des Reaktionsrohres mit einem Gemische von Luft und SO_2 getrennt, in welchem der Druck des SO_2 gleich dem Gleichgewichtsdrucke der Hydratdissoziation bei der gegebenen Temperatur war. Dadurch wurde eine mögliche Zersetzung des Hydrats SO_2 während des Auswaschens verhütet. Das Waschen dauerte einige Minuten, während welcher die Umkristallisierung des Hydrats sehr gering war. Für den Versuch wurde stets eine bestimmte Menge des Radons verwandt. Dann wurde dieselbe einzeln in der ersten und zweiten Portion der Waschgase bestimmt, wobei stets in der zweiten Portion sehr geringe Mengen Emanation festgestellt wurden. Nach dem Waschen wurde das Reaktionsrohr dem Dewargefäß entnommen, das Hydrat und das Eis geschmolzen und mittels eines Luftstromes wurde aus der Lösung und dem Rohr das Radon entfernt und gemessen. In dieser Weise konnte der Gehalt des Radons bestimmt und die Überzeugung erzielt werden, daß während des Versuches dasselbe nicht durch die Schliffe des Apparates dringen konnte. In allen Versuchen erwies sich die Menge des in beiden Phasen gefundenen Radons innerhalb der Fehlergrenzen der Messung gleich der gesamten Emanationsmenge.

Der Kontrollversuch mit Schnee und in Abwesenheit von SO_2 zeigte, daß Rn vollständig aus dem Apparate mittels eines Luftvolumens ausgewaschen wird, das dreifach die Kapazität des Reaktionsrohres übertrifft. Der Kontrollversuch mit unterkühltem geschmolzenem SO_2 -Hydrat in Gegenwart von Schnee zeigte ebenso, daß im Schnee und in der flüssigen Phase weniger als 1% Rn zurückgehalten wird. Die ersten Versuche trugen einen qualitativen Charakter. Um das Mitreißen des ganzen in der Gasphase gegenwärtigen Radons in die feste Phase — das SO_2 -Hydrat zu zeigen, wurde in das evakuierte Reaktionsrohr mit Schnee das SO_2 mit Radon geleitet. Nach Bildung des SO_2 -Hydrats und Einstellung des Gleichgewichtsdruckes (der bei $T^0 = -3,5^\circ$ gleich 203 mm ist), was in einigen Minuten stattfand, wurden neue Portionen SO_2 ohne Rn in das Reaktionsrohr geleitet. Wenn Radon wirklich ein Hydrat bildet, das mit SO_2 -Hydrat isomorph ist, so muß dasselbe bei aufeinander folgenden Fällungen des SO_2 -Hydrats vollständig aus der Gasphase verschwinden. Nach dreifacher Fällung des SO_2 -Hydrats wurde das Rohr mit Luft gewaschen und dann der Gehalt an Rn bestimmt, wie in der Gas-, so auch in der festen Phase. Das erzielte Resultat hat die Erwartungen vollständig gerechtfertigt. In der festen Phase wurden 94% Rn und in der Gasphase nur 6% gefunden.

Die Ergebnisse der quantitativen Versuche sind in Tabelle 2 angeführt. Die Verteilungskonstante ist in Form des „Partitionsfaktors“ D nach der Formel ausgedrückt:

$$\frac{\% \text{ Rn in Krist.}}{\% \text{ Rn in Gas}} - \frac{\% \text{ SO}_2 \text{ in Gas}}{\% \text{ SO}_2 \text{ in Krist.}} = D.$$

Tabelle 2
Verteilung des Radons zwischen Gasphase und Kristalle
 $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $t^\circ = -3,5^\circ \text{C}$

Nr.	Versuchsdauer in Stunden	Richtung der Gleichgewichtseinstellung	Auskristallisiertes SO_2 in %	Auskristallisiertes Rn in %	D
1	4	—	0	< 0,1	—
2	50	geshm. Hydrat	—	0,9	—
3	68,5	von unten	29,8	19,8	0,584
4	67	von oben	33,4	23,4	0,609
5	21,5	von unten	35,1	22,7	0,543
6	19	von unten	48,3	33,8	0,546
7	69	von oben	50,7	38,3	0,603
8	50	von unten	76,7	52,8	—
9	140	von unten	75,4	61,9	0,530
Mittel =					0,57

Die Resultate der Tabelle 2 beweisen, daß das Radon in das Kristallgitter des SO_2 -Hydrats eintritt.

Das Schwefelwasserstoffhydrat wird etwas schwerer gebildet als das Schwefeldioxydhydrat. Für den Reaktionsanfang ist ein merklicher überschüssiger Gasdruck erforderlich. Bei $t = -3,5^\circ$ fängt die Reaktion nicht beim Schwefelwasserstoffdruck gleich 760 mm an, obwohl der Gleichgewichtsdruck bei dieser Temperatur 620 mm beträgt. Daher wurde das Reaktionsrohr mit Schnee zuerst bis $t = -15^\circ$ gekühlt, weil bei dieser Temperatur die Hydratbildung bei einem H_2S -Druck unter 800 mm anfängt. In das evakuierte Rohr wurde aus der Bürette H_2S geleitet, wobei der Reaktionsanfang nach dem selbständigen Steigen der Quecksilberoberfläche in der Bürette bemerkbar war. In das Reaktionsrohr wurde eine bestimmte Menge H_2S geleitet, worauf dasselbe in ein anderes Dewargefäß mit einem Kältegemisch von $T = -3,5^\circ \text{C}$ versetzt wurde. Nachdem sich bei dieser Temperatur das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde in das Reaktionsrohr Luft mit Radon geleitet. Das Reaktionsrohr wurde bei t° auf eine für mehrfache Umkristallisierung des H_2S -Hydrates erforderliche Zeit stehen gelassen. Die Umkristallisierung des H_2S -Hydrats verläuft bedeutend langsamer als die des SO_2 -Hydrats. Während längerer Zeit wurde ein geringer An-

teil Schwefelwasserstoff zersetzt. Daher ist die Reproduzierung der Versuche in diesem Falle schlechter, als im System mit SO_2 . Beim Auskristallisieren eines bedeutenden Teiles von H_2S aus der Gasphase begegnet man Schwierigkeiten. Daher konnten die relativen Mengen des festen Hydrats nur in engen Grenzen variieren. Im übrigen blieb die Untersuchungsmethodik die frühere. Die erzielten Resultate sind in Tabelle 3 angeführt. Die Einstellung des Gleichgewichts geschah in allen Versuchen von unten.

Tabelle 3

Die Verteilung von Rn zwischen Gasphase und Kristallen
 $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $t^0 = -3,5^\circ \text{C}$

Nr.	Versuchsdauer	Auskrist. H_2S in %	Auskrist. Rn in %	D
1	6 Tage 14 Stunden	23,1	45,1	2,7
2	7 „ 21 „	24,4	42,3	2,3
3	5 „ 21 „	25,4	42,0	2,1
4	5 „ 22 „	30,6	54,8	2,7

Mittel = 2,4

In diesem System ist die Teilungskonstante viel höher als im System mit dem SO_2 -Hydrat. Hier geht in die feste Phase sogleich bedeutend mehr Rn als H_2S über. Das ist ganz verständlich, da das Schwefelwasserstoffhydrat weniger stabil ist als das SO_2 -Hydrat.

Die angestellten Versuche beweisen die Tatsache des isomorphen Eintritts von Rn in das Gitter der Kristallhydrate des SO_2 und H_2S .

Die Zusammensetzung des SO_2 -Hydrats kann man gegenwärtig als endgültig bestimmt ansehen¹⁾. Dieselbe wird durch die Formel $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt. Für das H_2S -Hydrat ist die analoge Formel $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestimmt worden²⁾. Die Möglichkeit des Eintritts von unhydratierten Atomen des Radons in das Gitter der Kristallhydrate von SO_2 und H_2S ist ausgeschlossen, da der Atomradius des Radons 2—3mal geringer als die Radien der Hydratmoleküle ist, und nach den Gesetzen der Kristallochemie können einander isomorph nur die Molekeln ersetzen, deren Radien nicht mehr als 20—30% sich unterscheiden.

Aus den Erstarrungsdiagrammen in den Systemen Wasser-Halogenwasserstoffhydrate ist zu ersehen, daß Hydrate mit ver-

¹⁾ G. TAMMANN u. G. J. R. KRIEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 179; VILLARD, Ann. chim. phys. (7) 11 (1897), 289.

²⁾ QUAM, Journ. Am. chem. Soc. 47 (1925), 103.

schiedener Anzahl Wassermoleküle untereinander nicht isomorph sind¹⁾. Endlich führen die am Anfange der Abhandlung entwickelten theoretischen Überlegungen zu dem Schlusse, daß das Radon relativ stabile Verbindungen mit Wasser liefern muß. Die Gesamtheit des oben Erwähnten weist darauf hin, daß das Radon isomorph in das Gitter der Kristallhydrate $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Form von Hydratmolekeln $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eintritt.

Aus den Teilungskonstanten können einige Schlüsse über die Eigenschaften dieser Verbindung gezogen werden. Wir sehen, daß Radon leichter in die feste Phase übergeht als H_2S und etwas schwerer als SO_2 . Folglich wäre der Dissoziationsdruck des Radonhydrates ein mittlerer zwischen den Dissoziationsdrucken der Hydrate von SO_2 und H_2S . Der Dissoziationsdruck des Radonhydrates würde 760 mm zwischen $0,3^\circ$ (Hydrat H_2S) und $+7,1^\circ$ (Hydrat SO_2) erreichen. Hätten wir also reines Radon, so erhielten wir beim Durchleiten unter Atmosphärendruck in bis 0° gekühltem Wasser Kristalle von $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wir erhielten diese Verbindung auch in dem Falle, wenn wir bei Temperaturen unter 0° das Radon in Kontakt mit Schnee brächten bei einem Drucke gleich dem atmosphärischen. Wir sehen also, daß im Sinne der Komplexbildung das Radon als eines der reaktionsfähigsten Gase erscheint. Seine Reaktionsfähigkeit ist größer als die aller anderen Gase, welche kein Dipolmoment besitzen, und steht nur wenig in der Reaktionsfähigkeit den Gasen mit großem Dipolmomente nach, nämlich SO_2 , Cl_2 , CH_3 , Cl und H_2S .

Zusammenfassung

Auf die Dissoziationserscheinungen der Gashydrate zu Eis und Gas ist das Massenwirkungsgesetz anwendbar. Die Stabilität der Gashydrate wächst mit der Zunahme des Dipolmomentes und der Molekularrefraktion des Gases, auch in der Edelgasreihe, in der am reaktionsfähigsten Radon sein sollte. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, daß in der Gasphase der Hydratationskoeffizient des Gases bei konstanter Konzentration der Wasserdämpfe konstant bleibt bei Abnahme des Gasdruckes. Also selbst bei den verschwindenden Konzentrationen von Radon in der Gasphase muß ein Teil von dessen Atomen hydratiert sein. Das Radon kann bei einer Temperatur von $-3,5^\circ$ quantitativ von der festen Phase SO_2 -Hydrat aufgenommen werden. Rn wird zwischen der Gasphase und den Kristallhydraten

¹⁾ RUPERT, Journ. Am. chem. Soc. 31 (1909), 863.

$\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nach dem Teilungsgesetz der Substanz zwischen zwei unmischbaren Phasen verteilt. Die Teilungskonstante D bei $t = -3,5^\circ$ ist im Falle der Verteilung von Radon zwischen der Gasphase und den Kristallen $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gleich 0,57, im Falle der Verteilung zwischen der Gasphase und den Kristallen $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gleich 2,4. Damit wird die Existenz der Verbindung von Rn mit Wasser bewiesen, welcher die Formel $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuzuschreiben ist. Die Stabilität dieser Verbindung muß ein Mittleres zwischen der Stabilität des SO_2 -Hydrats und des H_2S -Hydrats sein, d. h. diese Verbindung muß einen Dissoziationsdruck gleich 1 Atm. über 0° besitzen. Unter Benutzung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit in betreff der Hydratbildung kann die quantitative Trennung einiger Elemente der Nullgruppe voneinander auf rein chemischen Wege durchgeführt werden.

Leningrad, Staatliches Radiuminstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1936.

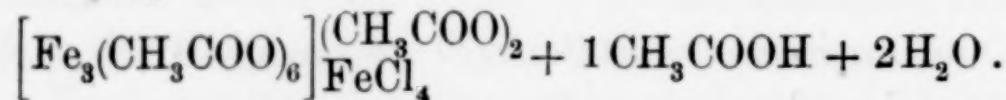
Über die Einwirkung von wasserfreiem Eisen-III-chlorid auf wasserfreie Essigsäure und Ameisensäure

Von H. FUNK und M. DEMMEL

Seinerzeit konnte der eine von uns¹⁾ über Aluminiumchlorid- und Bromidacetate berichten, welche durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf Eisessig erhalten werden. Sie stellen dreikernige Komplexe dar und können formal den komplexen Acetaten des Chroms und des Eisens an die Seite gestellt werden. Diese Zusammenhänge regten einen Vergleich mit der entsprechenden Reaktion des wasserfreien Eisenchlorids an.

Die Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Eisessig ist schon mehrfach untersucht worden. Bei der Durchsicht dieser Arbeiten fällt auf, daß die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht übereinstimmen, bzw. unwahrscheinlich sind, wie das im folgenden ausgeführt werden soll.

Diese Reaktion ist zuerst von A. ROSENHEIM u. P. MÜLLER²⁾ untersucht worden. Sie geben dem Reaktionsprodukt die Formel $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}$. Kurze Zeit darauf ist diese Reaktion von A. BENRATH³⁾ studiert worden, der dem Körper, den er erhielt, die Formel $3 \text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 + 1 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ gibt. Schließlich liegt noch eine neuere Arbeit von R. WEINLAND, K. KESSLER u. A. BAYERL⁴⁾ vor, in der neben Untersuchungen in wäßriger Lösung auch die Reaktion von wasserfreiem Eisen-III-chlorid und Eisessig beschrieben wird. Diese Autoren formulieren das in der Wärme entstehende Produkt wie folgt:



Nach der Beschreibung der Substanzen zu schließen, haben die verschiedenen Autoren alle die gleiche Verbindung in den Händen

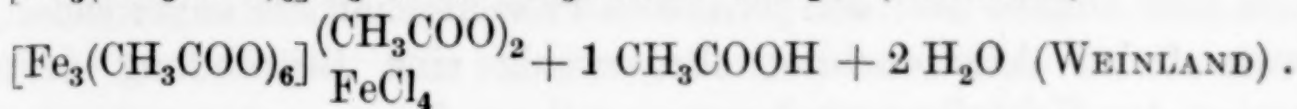
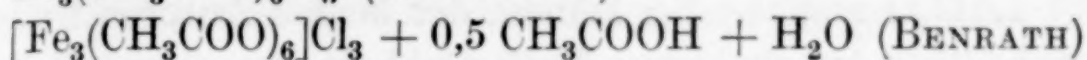
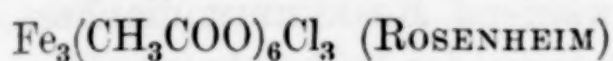
¹⁾ H. FUNK u. J. SCHORMÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 93.

²⁾ A. ROSENHEIM u. P. MÜLLER, Z. anorg. Chem. **39** (1904), 175.

³⁾ A. BENRATH, Journ. prakt. Chem. **72** (1905), 228.

⁴⁾ R. WEINLAND, K. KESSLER u. A. BAYERL, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 210.

gehabt, aber offenbar nicht rein; denn die drei Formulierungen stimmen nicht überein, auch dann nicht, wenn man die älteren Formeln von ROSENHEIM und BENRATH in die Triferrihexaacetatoform WEINLAND's umschreibt. Nachfolgend sind die drei Formeln nochmals in dieser Schreibweise nebeneinander gestellt:



Die Formeln mit zwei Kristallflüssigkeiten, von denen eine noch dazu Wasser ist, sind unwahrscheinlich. Man sollte doch erwarten, ein wasserfreies Produkt zu erhalten, wenn man wasserfreie Ausgangsmaterialien anwendet und den Zutritt von Feuchtigkeit während der Reaktion nach Möglichkeit ausschließt. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche ausgeführt. Bei den vielen Ansätzen wurde jeweils die gleiche Substanz erhalten, die immer wieder dieselben Analysenresultate ergab, welche ausgezeichnet auf die Formel $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ stimmen. Diese Formel wird dadurch gestützt, daß es uns gelang, das entsprechende Ätherat $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ darzustellen. Es zeigte sich überhaupt, daß sich die Ausgangsverbindung $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ mit einer Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen leicht umsetzt. WEINLAND¹⁾ erhielt durch Einwirkung von 96%igem Alkohol auf sein aus sublimiertem Eisen-III-chlorid und Eisessig gewonnenes Ausgangsmaterial eine in rubinroten Kristallen kristallisierende Verbindung, der er die folgende Formel gibt: $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{FeCl}_4 \cdot 5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$.

Da unser Ausgangskörper kein Wasser enthält und anders zusammengesetzt ist als der WEINLAND'sche, war vorauszusehen, daß wir auch für das mit Alkohol entstehende Produkt zu einer anderen Formulierung kommen würden. Wir benutzten absoluten Alkohol und erhielten ebenfalls dunkelrote Kristalle. Die Analyse derselben ergab die Formel $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})]\text{Cl}_3 \cdot 4 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Eine analoge Verbindung mit Methylalkohol konnte ebenfalls hergestellt werden. Ferner erhielten wir eine Verbindung mit Aceton: $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{OH}]\text{Cl}_3 \cdot 1,5 \text{ CH}_3\text{COCH}_3$ und zwei Verbindungen mit Dioxan; in der Kälte $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{OH}]\text{Cl}_3 \cdot 4 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ und $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{OH}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ in der Hitze.

¹⁾ R. WEINLAND, l. c. S. 219.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von wasserfreiem Eisen III. chlorid auf Ameisensäure untersucht. A. ROSENHEIM und A. BENRATH haben im Zusammenhang mit den oben angeführten Arbeiten über Eisenchloridacetate auch in dieser Richtung Untersuchungen ausgeführt. BENRATH formuliert den zitronengelben Körper, den er erhielt, als $\text{Fe}(\text{HCOO})_2\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, während ROSENHEIM die Formel $\text{Fe}(\text{HCOO})_2\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ angibt. Bei keinem der beiden Autoren findet sich eine Angabe über den genaueren Prozentgehalt der angewendeten wasserfreien Ameisensäure, ebensowenig eine Begründung dafür, woher das Kristallwasser kommen soll.

Wir benutzten für unsere Versuche zunächst eine 95%ige Ameisensäure und erhielten ebenfalls eine kristallisierte, gelbe Verbindung. Die Analysen einer Anzahl verschiedener Präparate stimmten ausgezeichnet auf die Formel $\text{Fe}(\text{HCOO})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wir hofften nun mit 100%iger Ameisensäure ein wasserfreies Produkt zu erhalten. Wider Erwarten erhielten wir auch mit völlig wasserfreier Ameisensäure genau die gleiche wasserhaltige Verbindung. Das Wasser muß also während der Reaktion durch Zerlegung der Ameisensäure entstehen. Durch quantitative Verfolgung der Reaktion wurde festgestellt, daß auf 1 Mol wasserfreies Eisen III. chlorid 1 Mol Kohlenoxyd und mithin 1 Mol Wasser entsteht. — Die aus der Analyse folgende Formel $\text{Fe}(\text{HCOO})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ befriedigt aber wenig, wenn man die Eigenschaften dieser Verbindung in Betracht zieht. Diese machen es wahrscheinlich, daß ebenso wie bei dem Einwirkungsprodukt auf Essigsäure, eine komplexe Verbindung vorliegt, vielleicht ein Triferrihexaformiatochlorid. Nach dieser Auffassung wäre die obige Formel zu verdreifachen. Da aber — wie im Versuchsteil gezeigt wird — eine Entwässerung dieser Verbindung ohne Zersetzung nicht möglich ist, ist es wahrscheinlich, daß das Wasser als Neutralteil dem Komplex angehört. Das Verhalten der Verbindung gegen Wasser (vgl. Versuchsteil) läßt den Schluß zu, daß ein Nichtelektrolyt vorliegt. Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Substanz entsprechen denen einer von R. WEINLAND und L. ENGEL¹⁾ aus wasserhaltigem Eisen-III-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 90%iger Ameisensäure erhaltenen Verbindung, welche von den Autoren als $[\text{Fe}(\text{HCOO})_2\text{ClH}_2\text{O}]$ formuliert wird.

Die im Vorstehenden und im Versuchsteil benutzten Formeln sollen in erster Linie die empirische Zusammensetzung der aufgefundenen Verbindungen wiedergeben. Nach der von uns benutzten

¹⁾ R. WEINLAND u. L. ENGEL, Arch. Pharm. **264** (1926), 38.

Schreibweise hätten diese dreikernigen Komplexe die Koordinationszahl 6. — In einer Arbeit über die räumliche Bedeutung der Koordinationszahl bei mehrkernigen Verbindungen äußert H. REIHLEN¹⁾, daß bei derartigen dreikernigen Hexaacetatosalzen die Koordinationszahl 6 wohl geometrisch möglich, aus chemischen Gründen aber die Koordinationszahl 8 als Mindestkoordinationszahl anzusehen ist.

Die in den verschiedenen von uns dargestellten Verbindungen jeweils vorhandenen drei Cl-Atome sind ohne weiteres vollkommen fällbar und dürften also ionogen gebunden sein. Man könnte allerdings einwenden, daß beim Lösen der Substanzen in Wasser etwa komplex gebundenes Chlor vielleicht sehr rasch gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und somit fällbar würde. Dann wäre aber nicht verständlich, warum bei der Einwirkung von Alkohol dieser Austausch nicht stattfindet, sondern eine Acetatogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird. — Die von REIHLEN geforderte Mindestkoordinationszahl 8 könnte andererseits auch durch Einbeziehung der Kristallflüssigkeiten in den Komplex erreicht werden.

Auffallend ist, daß auch bei der Einwirkung von Aceton und Dioxan auf die Ausgangsverbindung eine Acetatogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird, und es ist zunächst naheliegend, eine Hydrolyse durch einen Wassergehalt der benutzten Lösungsmittel zu vermuten. Da wir aber reine und gut getrocknete Reagenzien benutzt haben, halten wir diese Möglichkeit für unwahrscheinlich. Für diese Reaktionsweise kommen auch andere Möglichkeiten in Betracht, für die aber vor der Hand keine experimentellen Beweise beigebracht werden können.

Versuche

$[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (I)

Benutzt wurde frisch hergestelltes sublimiertes FeCl_3 . Der verwendete Eisessig war zufolge Analyse 99,30%ig. — Die Reaktion nahmen wir so vor, daß wir das Chlorid mit dem Eisessig am Rückflußkühler (Glasschliff) mit aufgesetztem CaCl_2 -Rohr kochten, einerseits, um einer vollständigen Umsetzung sicher zu sein, andererseits, um die Hauptmenge des entstehenden Chlorwasserstoffes zu entfernen. Es zeigte sich bei den ersten Versuchen, daß man bei Anwendung von wenig Eisessig länger kochen muß, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Es entsteht ein in schönen braunroten Nadeln kristallisierendes Produkt. Verwendet man mehr Eisessig, so erhält

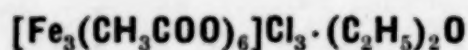
¹⁾ H. REIHLEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 65ff.

man ein meist in rotbraunen Blättchen (fiederförmig verwachsene Nadeln) kristallisierendes Produkt in entsprechender Ausbeute auch bei kürzerer Kochdauer. So hergestellte Präparate lassen sich auch leichter trocknen. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die Analysen der in Nadeln, bzw. Blättchen kristallisierenden Präparate völlig übereinstimmen.

Bei der Darstellung der Verbindung verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: 16 g (0,1 Mol) sublimiertes FeCl_3 gibt man zu 72 g (1,2 Mol) Eisessig, wobei Erwärmung eintritt. Man erhitzt zum Sieden, wobei sich alles löst und eine lebhafte HCl -Entwicklung einsetzt. Bisweilen beginnt die Kristallabscheidung schon während des Siedens, das man etwa 1—2 Stunden in Gang hält. Nach völligem Erkalten werden die Kristalle auf einem Glasfilter abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, bis derselbe fast farblos abläuft, und der anhaftende Eisessig im Vakuum entfernt. Die letzten am Geruch erkennbaren Eisessigspuren werden beseitigt, indem man die Substanz ohne zu evakuieren über Ätzkali stehen läßt. Selbst bei mehrtägigem Stehen wird dabei von dem gebundenen Eisessig nichts abgegeben. Für 16 verschiedene, frisch hergestellte Präparate lagen die gefundenen Werte für Fe zwischen 24,23 und 24,50% (ber. 24,35%), für Cl zwischen 15,37 und 15,54% (ber. 15,46%); für $\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (5 Bestimmungen) zwischen 59,97 und 60,30% (ber. 60,19%). Die Essigsäure wurde nach R. WEINLAND (l. c.) durch Titration mit carbonatfreier Lauge bestimmt.

Obwohl durch diese Analysen die Zusammensetzung der Verbindung eindeutig festgelegt ist, hielten wir es doch für wünschenswert, noch einige Präparate mit einem praktisch 100%igen Eisessig herzustellen. Wir benutzten für diesen Zweck Eisessig Kahlbaum, den wir zunächst über wasserfreiem Kupfersulfat stehen ließen und dann über frischem, entwässertem Kupfersulfat im Vakuum bei etwa 50° destillierten. Nach zweimaliger Destillation war der Eisessig 99,9%ig. Die mit diesem praktisch 100%igen Eisessig hergestellten Präparate gaben genau die gleichen Analysenwerte, wie die oben beschriebenen:

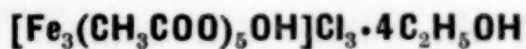
Gef. Fe 24,28, 24,41% Cl 15,41, 15,44%
 $\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ 60,09, 60,35%.



Übergießt man die oben beschriebene Verbindung (I) mit absolutem, alkoholfreiem Äther, so löst sich ein kleiner Teil darin auf. Dann erfolgt alsbald — entweder spontan oder beim Reiben mit

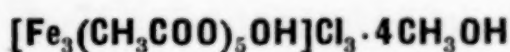
einem Glasstab — die Kristallisation einer neuen Verbindung. Der ungelöste Bodenkörper wandelt sich dann ebenfalls rasch um. Ist der Äther feucht oder enthält er Alkohol, dann mißlingt der Versuch, indem sich alles löst und keine Kristallisation eintritt. — Zur Darstellung dieser ätherhaltigen Verbindung werden 2 g der frisch bereiteten, völlig trockenen Verbindung (I) mit 10 cm³ gut getrocknetem, alkoholfreiem Äther übergossen. Man rührt vorsichtig um, damit der Bodenkörper nicht zusammenbäckt. Man verschließt das Gefäß und läßt 10—15 Minuten stehen. Dann wird möglichst unter Feuchtheitsausschluß abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und dessen Reste im Vakuum entfernt. Die Substanz ist rotbraun, aber heller als das Ausgangsmaterial und zeigt unter dem Mikroskop kleine Prismen.

Gef.	Fe 23,85, 23,83%	Cl 15,15, 15,16%	CH ₃ COO 50,41%
Ber.	„ 23,86%	„ 15,15%	„ 50,44%



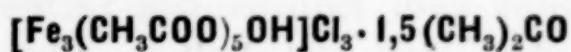
3 g der Verbindung I, welche völlig trocken sein muß, werden in 10 cm³ heißem absolutem Alkohol gelöst, wobei Essigestergeruch auftritt. Das Gefäß wird sogleich verschlossen und bleibt über Nacht im Exsikkator stehen. Man erhält granatrote Kristalle, welche abgesaugt und mit wenig eis-kochsalzgekühltem absolutem Alkohol gewaschen werden. Die Kristalle verwittern an der Luft rasch.

Gef.	Fe 21,70, 21,83%	Cl 13,84, 13,71%	CH ₃ COO 38,40%
Ber.	„ 21,75%	„ 13,81%	„ 38,32%



3 g der trockenen Verbindung I werden in etwa 6 cm³ heißem absolutem Methylalkohol gelöst. Im übrigen verfährt man, wie oben bei der Verbindung mit Äthylalkohol beschrieben ist.

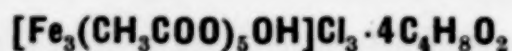
Gef.	Fe 23,25, 23,12%	Cl 15,08, 14,72%	CH ₃ COO 41,60%
Ber.	„ 23,46%	„ 14,89%	„ 41,34%



3 g der Verbindung I werden mit 2 cm³ wasserfreiem Aceton¹⁾ übergossen und mit einem Glasstab verrührt. Die Kristalle des Ausgangsmaterials wandeln sich rasch in die neue Verbindung um. Man verschließt das Gefäß und läßt noch einige Zeit stehen. Dann wird abgesaugt, mit 2 cm³ gekühltem Aceton und event. mit Petroläther gewaschen. Gelbbraunes Pulver; unter dem Mikroskop Prismen.

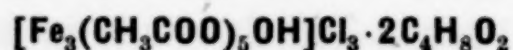
¹⁾ Benutzt wurde ein gut getrocknetes Aceton p. a., dessen jodometrische Bestimmung einen Gehalt von rund 100% ergab.

Gef.	Fe 24,68, 24,55%	Cl 15,56, 15,68%	CH ₃ COO 44,21%
Ber.	Fe 24,89%	Cl 15,80%	CH ₃ COO 43,84%



3 g der Verbindung I werden mit 5 cm³ reinem, trockenem Dioxan¹⁾ übergossen. Der Kristallbrei erstarrt beim Durchrühren und Reiben. Man saugt ab, wäscht mit Dioxan und entfernt dessen Reste im Vakuum. Gelbbraunes kristallines Pulver. Unter dem Mikroskop dünne Blättchen.

Gef.	Fe 17,66, 17,94%	Cl 11,34, 11,27%	CH ₃ COO 31,62, 31,55%
Ber.	„ 17,85%	„ 11,34%	„ 31,45%



3 g der Verbindung I werden mit 10 cm³ Dioxan erwärmt, wobei dieselbe in eine tiefrote Flüssigkeit übergeht. In dem darüber stehenden Dioxan löst sich nur verhältnismäßig wenig. Beim Umrühren oder beim Erhitzen bis zum Sieden erstarrt die dunkle Flüssigkeit plötzlich kristallin. Man saugt ab, wäscht mit heißem Dioxan und entfernt dessen Reste im Vakuum. Rotbraunes Kristallpulver. Unter dem Mikroskop schöne Oktaeder.

Gef.	Fe 22,15, 22,27%	Cl 14,10, 14,01%	CH ₃ COO 38,49%
Ber.	„ 21,98%	„ 13,96%	„ 38,72%

FeCl₃ und Ameisensäure

16 g sublimiertes FeCl₃ (etwa 0,1 Mol) werden am Rückflußkühler (Glasschliff) mit etwa 30 cm³ 95%iger Ameisensäure (etwa 1,5 Mol) zum Sieden erhitzt. Das Chlorid geht mit rotbrauner Farbe in Lösung, und lebhaftere HCl-Entwicklung tritt ein. Nach kurzem Sieden trübt sich die Flüssigkeit und ein gelbes Kristallpulver scheidet sich ab. Wenn die HCl-Entwicklung nachläßt, läßt man erkalten, saugt ab, wäscht zunächst mit Ameisensäure und dann mit absolutem Äther aus, dessen Reste man im Vakuum entfernt. Man erhält ein grünstichig-gelbes Kristallpulver, dem Augenschein nach Oktaeder. Die gelbe Farbe wird unter dem Einfluß des Lichtes langsam dunkler. Die Substanz verändert sich mit kaltem Wasser zunächst nicht. Erst beim Stehen geht sie langsam mit blutroter Farbe in Lösung. Dabei tritt offenbar weitgehende Hydrolyse ein, denn beim Eindunsten der Lösung erhält man nicht mehr den ursprünglichen Körper, sondern ein rotbraunes, amorphes Produkt.

Gef.	Fe 27,95, 28,02%	Cl 17,79, 17,85%	C 11,97%	H 2,10%
Ber.	„ 28,01%	„ 17,79%	„ 12,04%	„ 2,02%

¹⁾ Benutzt wurde reinstes Dioxan der Firma Haardt & Co. für dielektrische Messungen.

Zur Kontrolle wurde der Formiatrest noch nach der Methode von M. WEGNER¹⁾ bestimmt:

Gef. HCOO 45,29, 44,99% Ber. 45,15%.

Nachdem nun feststand, daß man bei Anwendung von etwa 95%iger Ameisensäure eine wasserhaltige Verbindung bekommt, schien es möglich, durch Verwendung völlig wasserfreier Säure ein wasserfreies, evtl. kristallameisensäurehaltiges Produkt zu erhalten. — Wir benutzten für diesen Zweck Ameisensäure Kahlbaum, die wir nach J. B. GARNER²⁾ entwässerten, bis die Analyse einen Gehalt von 99,95—100% anzeigte. Mit dieser völlig wasserfreien Säure bereiteten wir nun einen Formiatkörper in derselben Weise, wie das mit der 95%igen Säure ausgeführt wurde. Der dabei entstehende Körper glich äußerlich vollkommen dem früher erhaltenen, und wider Erwarten ergab auch die Analyse, daß die gleiche wasserhaltige Verbindung entstanden war:

Gef. Fe 27,94, 28,18% Cl 17,68, 17,70% HCOO 44,95, 45,20%.

Da die benutzte Säure völlig wasserfrei war, muß das Wasser also durch Spaltung der Ameisensäure in CO und H₂O durch das sublimierte FeCl₃ entstehen. In der Tat kann man in dem Reaktionsgas reichlich CO nachweisen. Es schien uns von Interesse festzustellen, wieviel CO pro Mol FeCl₃ entsteht. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß auf 1 Mol FeCl₃ 1 Mol CO und somit auch 1 Mol H₂O entsteht, was sich wiederum mit der Tatsache deckt, daß die entstehende Verbindung auf 1 Atom Fe 1 Mol H₂O enthält.

Angew. FeCl ₃ 0,1888 g	Gef. CO 25,31 cm ³ (red.)
„ „ 0,2275 g	„ „ 31,79 cm ³ (red.)

Für ein molares Verhältnis von FeCl₃ zu CO wie 1 : 1 berechnen sich 26,09 bzw. 31,43 cm³ CO.

Der erste Versuch wurde mit wasserfreier, der zweite mit 95%iger Ameisensäure ausgeführt.

Entstehung, Farbe und Verhalten der Substanz gegen Wasser (vgl. oben) sprechen dafür, daß es sich hier ebenfalls um eine komplexe Verbindung handelt. Dabei ist es aus Analogiegründen naheliegend, sie als das Trihydrat des Triferri-hexaformiatochlorides anzusehen. Wir versuchten die wasserfreie Verbindung herzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine Probe über CaCl₂ im Vakuum (12 mm) 1 Stunde

¹⁾ M. WEGNER, Z. analyt. Chem. 42 (1903), 427.

²⁾ J. B. GARNER, BLAIR SAXTON u. J. O. PARKER, Am. Chem. Journ. 46 (1911), 236.

lang bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Das Gewicht war nach dem Trocknen unverändert und auch äußerlich war keine Veränderung zu beobachten. Eine weitere 1-stündige Trocknung unter den gleichen Bedingungen gab das gleiche Ergebnis. Daraufhin wurde eine Probe im Ölbad unter langsamer Steigerung der Temperatur erhitzt. Bis 120° war keinerlei Veränderung zu beobachten. Zwischen 130 und 140° begann das Präparat nach Ameisensäure zu riechen. Von etwa 150° ab verfärbte es sich allmählich in fortschreitendem Maße mit steigender Temperatur. Es scheint also nicht möglich zu sein, diese Verbindung ohne Zersetzung zu entwässern. Diese Tatsache macht es wahrscheinlich, daß es sich hier nicht um Kristallwasser handelt, sondern daß die 3 Moleküle Wasser dem komplexen Kation angehören.

München, *Anorganisches chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1936.

Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. V. Doppelsalze mit Thallofluoberyllat

Von NIRMALENDUNATH RÂY¹⁾

Verbindungen des einwertigen Thalliums sind im allgemeinen den entsprechenden Alkalimetallverbindungen ähnlich. Die Isomorphie von Thalliumsulfat mit den Sulfaten von K, Rb, Cs und NH_4 ist nachgewiesen, und eine lückenlose Mischkristallreihe von K_2SO_4 mit Tl_2SO_4 wurde dargestellt²⁾. Ein Vergleich des Ionenradius von einwertigem Thallium mit den Ionenradien der Alkalimetalle³⁾ stimmt überein mit der Beobachtung von TUTTON, daß Thallosulfat zu der rhombischen isomorphen Reihe der Alkalisulfate gehört, und daß es in der Nähe von Rb und NH_4 und zwischen K und Cs steht⁴⁾. Es ist auch gezeigt worden, daß Thallosulfat eine Reihe von Doppelsalzen der allgemeinen Formel $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit den Sulfaten von Mg, Mn, Fe^{++} , Co, Ni, Cu, Zn und Cd bildet⁵⁾. Diese sind gleichfalls isomorph mit den entsprechenden Salzreihen, die NH_4 , K, Rb und Cs an Stelle von Tl enthalten. TUTTON⁶⁾ hat auch eine isomorphe Reihe der Doppelselenate des angegebenen Typus mit Thalloselenat hergestellt. Bei den Untersuchungen über die Analogie der Fluoberyllate mit Sulfaten ist Thallofluoberyllat hergestellt worden⁷⁾. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet mit Rubidium- und Ammoniumfluoberyllat Mischkristalle; man darf daher auch die Bildung der Doppelfluoberyllate vom Typus $\text{Tl}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{BeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erwarten, in dem M^{II} die gewöhnliche Bedeutung hat. Diese Annahme hat sich bestätigt, und

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ W. STORTENBEKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **24** (1905), 53.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Faraday Soc. **25** (1929), 253.

⁴⁾ A. E. H. TUTTON, Proc. Roy. Soc. A **79** (1907), 351.

⁵⁾ G. WERTHER, Journ. prakt. Chem. **92** (1864), 128, 351; E. WILLM, Ann. chim. phys. (IV) **5** (1865), 5; A. LAMY u. A. DESCLOIZEAUX, Ann. chim. phys. (IV), **17** (1869), 310; A. E. H. TUTTON, Proc. Roy. Soc. A, **83** (1910), 211; **118** (1928), 367.

⁶⁾ A. E. H. TUTTON, Proc. Roy. Soc. A, **118** (1928), 393.

⁷⁾ N. N. RÂY, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 297.

die vorliegende Mitteilung beschreibt Darstellung und Eigenschaften einiger Doppelfluoberyllate mit Thallium. Diese Verbindungen sind den 6-Hydraten der von TUTTON untersuchten Doppelsulfate ähnlich und mit ihnen isomorph und ebenso mit den bereits beschriebenen¹⁾ Doppelfluoberyllaten. Die Dichten der dargestellten Verbindungen wurden bei 30°/4° bestimmt und ihr Molekularvolumen berechnet. Diese Größen sind von derselben Ordnung wie die Molekularvolumina der Doppelsulfate und der früher beschriebenen Doppelfluoberyllate.

Versuchsergebnisse

Nickel-Thallium-fluoberyllat-6-Hydrat. Äquimolekulare Mengen von Thallofluoberyllat und Nickelfluoberyllat-6-Hydrat wurden in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst, und die Lösung im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure verdampft. Nach wenigen Tagen erhielt man ziemlich große blaugüne Kristalle. Diese filtrierte man unter schwachem Saugen, trocknete sie dann zwischen Fließpapier und ließ sie schließlich einige Minuten an der Luft liegen.

0,6995 g Substanz gaben 0,6173 g TlJ, 0,0483 g BeO und 0,2724 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$.

Gef.	54,42% Tl	2,10% Be	7,91% Ni
Ber. für $\text{Tl}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	54,82% „	2,42% „	7,87 „

Die Dichte des Salzes bei 30°/4° ist 3,7434; das Molekularvolumen ist demnach 199,18. Über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum verliert das feingepulverte Salz nur sehr wenig Wasser. Beim Erhitzen auf 100° wird fast das gesamte Kristallwasser abgegeben. Es ist jedoch schwierig, die letzten Wasserspuren zu entfernen und zu diesem Zweck ist es erforderlich, schließlich stundenlang auf 120° zu erhitzen. Ein Verlust von HF fand dabei nicht statt. 0,6013 g Salz ergaben schließlich einen Rückstand von 0,5170 g. Es wurden demnach gefunden 14,01% H_2O , während sich für einen Verlust von $6\text{H}_2\text{O}$ 14,49% berechnen. Die Zusammensetzung des hellgelben Rückstandes war $\text{Tl}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NiBeF}_4$.

Kobalt-Thallo-fluoberyllat-6-Hydrat. Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise wie die vorher beschriebene dargestellt. Die Kristalle waren rosenfarbig.

0,4722 g Salz gaben 0,4177 g TlJ, 0,0317 g BeO und 0,0985 g CoSO_4 .

Gef.	54,54% Tl	2,42% Be	7,94% Co
Ber. für $\text{Tl}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	54,81% „	2,41% „	7,90 „

¹⁾ N. N. RAY, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 209; 227 (1936), 32.

Dichte des Salzes bei $30^{\circ}/4^{\circ} = 3,7154$, Molekularvolumen = 200,75. Die feingepulverte Substanz gibt im Vakuum über Schwefelsäure praktisch kein Wasser ab. Bei 100° wird fast das gesamte Wasser entfernt. Wie bei der Nickelverbindung sind die letzten Spuren von Wasser nur sehr schwer auszutreiben. 0,6939 g Substanz gaben einen Rückstand von 0,5959 g nach dem Erhitzen. Gefunden: 14,12% H_2O , berechnet: 14,49% H_2O . Der Rückstand war ein rötliches Pulver der Zusammensetzung $Tl_2BeF_4 \cdot CoBeF_4$. Ein Verlust von HF während des Erhitzens war nicht eingetreten.

Kupfer-Thallo-fluoberyllat-6-Hydrat. Eine Lösung äquimolekularer Mengen von Kupferfluoberyllat und Thallofluoberyllat ließ man langsam über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator verdampfen. Es schied sich allmählich ein unlösliches blaugrünes Pulver ab, das wahrscheinlich ein basisches Kupferfluorid war. Nach dem Filtrieren ließ man die klare Lösung weiter verdunsten, wobei sich große durchsichtige hellblaue Kristalle abschieden. Diese sammelte man und trocknete sie in der üblichen Weise.

0,5863 g Salz gaben 0,0624 g Cu_2S , 0,5184 g TlJ und 0,0392 g BeO .

Gef.	8,50% Cu	54,51% Tl	2,41% Be
Ber. für $Tl_2BeF_4 \cdot CuBeF_4 \cdot 6H_2O$	8,47% „	54,47% „	2,40% „

Dichte des Salzes bei $30^{\circ}/4^{\circ} = 3,6178$, Molekularvolumen = 207,44. 0,5780 g des feingepulverten Salzes gaben über konzentrierter Schwefelsäure nach einigen Tagen einen Rückstand von 0,4978 g. Dies entspricht einem Wasserverlust von 13,88%, während sich 14,40% für einen Verlust von $6H_2O$ und 12% für einen Verlust von $5H_2O$ berechnen. Der durch Entwässerung über Schwefelsäure erhaltene Rückstand war demnach fast wasserfrei. 0,2425 g des feingepulverten 6-Hydrates lieferten beim Erhitzen auf 100° einen Rückstand von 0,2078 g. Der Gewichtsverlust betrug also 14,30%. Es wurde eine kleine Menge von HF abgegeben.

Zink-Thallo-fluoberyllat-6-Hydrat. Die Verbindung wurde wie üblich hergestellt durch Verdampfen einer Lösung äquimolekularer Mengen von Thallo- und Zinkfluoberyllat. Sie schied sich in Form großer durchsichtiger Kristalle ab.

0,3887 g gaben 0,3420 g TlJ , 0,0261 g BeO und 0,0925 g $Zn(NH_4)PO_4$.

Gef.	54,25% Tl	8,72% Zn	2,42% Be
Ber. für $Tl_2BeF_4 \cdot ZnBeF_4 \cdot 6H_2O$	54,34% „	8,69% „	2,39% „

Dichte des Salzes bei $30^{\circ}/4^{\circ} = 3,5848$, Molekularvolumen = 209,86. 0,5308 g feingepulvertes Salz gaben über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator nach mehreren Tagen 0,4565 g Rückstand, der gewichtskonstant war. Der Entwässerungsverlust betrug

also 14,00%, während sich für die vollständige Entwässerung des 6-Hydrates 14,40% berechneten. Der Rückstand war nahezu wasserfrei. Beim Erhitzen auf 100° zersetzte sich die Verbindung unter Abgabe von Wasser und einer kleinen Menge HF.

Cadmium-Thallo-fluoberyllat-6-Hydrat. Eine Lösung von Cadmiumfluoberyllat, erhalten durch doppelte Umsetzung zwischen berechneten Mengen von Cadmiumchlorid und Silberfluoberyllat, wurde mit einer äquimolekularen Menge von Thallofluoberyllat versetzt. Nach dem vollständigen Auflösen des letzten ließ man die Flüssigkeit im Exsikkator langsam über konzentrierter Schwefelsäure verdampfen; man erhielt nach wenigen Tagen große, durchsichtige Kristalle des Doppelsalzes, die man in der üblichen Weise abtrennte und trocknete.

0,4229 g Salz gaben 0,3487 g TlJ, 0,0268 g BeO und 0,1097 g CdSO₄.

Gef.	50,86% Tl	2,30% Be	13,99% Cd
Ber. für Tl ₂ BeF ₄ ·CdBeF ₄ ·6H ₂ O	51,14% „	2,25% „	14,06% „

Dichte des Salzes bei 30°/4° = 3,6711, Molekularvolumen = 217,73. 0,4317 g feingepulvertes Salz gaben über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator das Wasser langsam ab und lieferten schließlich 0,3730 g Rückstand. Gefunden: 13,59% H₂O; für das 6-Hydrat berechnet sich bei vollständiger Entwässerung ein Verlust von 13,52% H₂O. Der erhaltene Rückstand war demnach völlig wasserfrei und hatte die Zusammensetzung Tl₂BeF₄·CdBeF₄. Beim Erhitzen auf 100° wurde neben Wasser auch HF abgegeben.

Zusammenfassung

Die 6-Hydrate der Doppelfluoberyllate vom Typus Tl₂BeF₄·M^{II}BeF₄·6H₂O sind beschrieben worden; M^{II} = Ni, Co, Cu, Zn und Cd. Sie sind den 6-Hydraten der Doppelsulfate mit einwertigem Thallium und zweiwertigem Metall analog. Die Bildung dieser Doppelfluoberyllate, deren Eigenschaften denen der Doppelsulfate ähnlich sind, sprechen weiterhin für die Analogie des Fluoberyllations mit dem Sulfation. Die Dichten der Verbindungen bei 30°/4° wurden bestimmt und zur Berechnung der Molekularvolumina verwendet. Diese haben dieselbe Größenordnung wie bei den Doppelsulfaten.

Rajshahi (Bengal, India), Government College.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1936.

Thiosulfatverbindungen

I. Mitteilung

Von H. BRINTZINGER und W. ECKARDT

Über die im gelösten Zustand sich befindlichen komplexen Thiosulfatverbindungen ist bisher so gut wie nichts bekannt. Man weiß zwar, daß aus wäßrigen Lösungen von Alkalisilberthiosulfat in Alkalithiosulfat je nach den Versuchsbedingungen Alkalisilberthiosulfate verschiedener Zusammensetzung auskristallisieren, aber es ist bisher noch nicht erwiesen, ob die diesen Verbindungen zugrunde liegenden verschiedenen Thiosulfato-Argentaationen auch wirklich in der Lösung vorhanden sind oder ob sie sich aus einer im gelösten Zustand einheitlich bei allen Thiosulfat-Ionenkonzentrationen vorhandenen Thiosulfato-Argentaatverbindung erst beim Auskristallisieren in der bekannten Mannigfaltigkeit bilden. Ähnliches gilt auch für eine Reihe anderer Alkalithiosulfato-Metallverbindungen.

Wir haben nun die komplexen Thiosulfatverbindungen im gelösten Zustand in zweierlei Weise untersucht. Einmal wurden nach dem bisher eingeschlagenen Verfahren die in einem angemessenen Überschuß des komplexbildenden Elektrolyten, in diesem Falle von Natriumthiosulfat, vorhandenen komplexen Thiosulfato-Metallionen hinsichtlich ihres Ionengewichts mit Hilfe der Dialysenmethode untersucht. Ferner wurden zur Ermittlung des Vorhandenseins verschiedener komplexer Thiosulfatoionen ein und desselben Zentralions, sowie zur Feststellung des Existenzbereichs dieser Thiosulfatoionen in Abhängigkeit von der Konzentration der Thiosulfationen Untersuchungen bei gleichbleibender Konzentration der Metallionen, aber variierender Konzentration der Thiosulfationen durchgeführt. Bei der graphischen Darstellung der so erhaltenen Resultate ergeben sich Kurven, ähnlich den aus der potentiometrischen Titration bekannten Treppenkurven. Die horizontal verlaufenden Kurvenabschnitte zeigen die Existenz einheitlicher komplexer Ionen an, deren Existenzbereich sich aus der Breite des horizontalen Kurvenabschnitts direkt ergibt. Ansteigen bzw. Abfallen der Kurven, also Änderungen

des Dialysenkoeffizienten bei Änderungen der Thiosulfat-Ionenkonzentration, weisen darauf hin, daß das vorliegende Ion in ein anderes Ion übergeht.

Über die letzteren umfangreichen Untersuchungen soll in einer zweiten Mitteilung berichtet werden, während im folgenden die nach der bisherigen Untersuchungsmethode erhaltenen Resultate bekannt gegeben werden. Es wurden also wäßrige Lösungen untersucht, die 2m in bezug auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und m/10 in bezug auf Silber, Kupfer(1), Thallium(1), Mangan(2), Eisen(2), Kobalt(2), Nickel, Zink und Cadmium waren. Das im Überschuß vorhandene Natriumthiosulfat diente dabei zugleich als Fremdelektrolyt, damit die zu bestimmenden Thiosulfato-Metallionen elektrostatisch unabhängig von ihren zugehörigen Kationen durch die Membran zu diffundieren vermögen.

Die weiteren Versuchsbedingungen waren: spezifische Oberfläche gleich 1, Volumen der zu dialysierenden Lösungen: 35 cm^3 , Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm^3 , Temperatur 18°C , Außen- und Innenflüssigkeit gerührt, Bestimmung des Dialysenkoeffizienten eines jeden Thiosulfatoions sechsmal, und zwar je zweimal durch $\frac{1}{2}$ -, 1- und $1\frac{1}{2}$ -stündige Dialysen, Membran: Kuprophan (Qual. 15), Bezugsion: CrO_4^{2-} .

Die Bestimmung der Konzentrationen c_0 und c_t der die Komplexverbindungen enthaltenden Lösungen an komplexen Ionen, um hieraus nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ die Dialysenkoeffizienten zu errechnen, erfolgte folgendermaßen: 1. Silber: Die Lösungen wurden angesäuert und gekocht, dabei fiel Ag_2S quantitativ aus, das im Tiegelofen bei 1000°C zu Silber verglüht und so gewogen wurde. 2. Das Kupfer wurde wie Silber bestimmt, aber als CuO zur Auswage gebracht unter Beachtung von Vorsichtsmaßregeln, daß keine Reduktion zu Kupfer eintreten konnte. 3. Thallium wurde als ThJ gefällt, getrocknet und gewogen, unter Einhaltung aller hierfür angegebenen Vorsichtsmaßregeln. 4. Das Mangan wurde durch Kochen mit H_2O_2 aus der alkalischen Lösung als Mangandioxydhydrat gefällt und dieses jodometrisch bestimmt. 5. Eisen wurde als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt und als Fe_2O_3 gewogen. 6. Kobalt wurde durch Kochen der alkalischen Lösung mit H_2O_2 als $\text{Co}(\text{OH})_3$ gefällt und dieses jodometrisch bestimmt. 7. Nickel kam als Dimethylglyoximnickel zur Wägung. 8. Das Zink wurde als Zinkammoniumphosphat gefällt und als $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen. 9. Cad-

mium wurde als Sulfid gefällt und dieses jodometrisch titriert. Das Chromat, das als Bezugsion benützt wurde, wurde nach folgendem Verfahren bestimmt: Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert; dabei erfolgte die Reduktion des Chromats durch das Thiosulfat bzw. die durch das Ansäuern entstandenen Reaktionsprodukte desselben zu Chrom(3)-Ion. Nach der quantitativen Überführung des Chromats in Cr(3)-Ion wurde dieses mit Ammoniak gefällt und aufgekocht. Das filtrierte Chrom(3)-hydroxyd wurde in 2 n-Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniumpersulfat und etwas Silbersulfatlösung versetzt und nun bis zur völligen Oxydation des Chrom(3)-Ions zu Chromat und zur vollkommenen Zerstörung des Persulfats gekocht, worauf das entstandene Chromation jodometrisch bestimmt wurde.

Die für die verschiedenen Thiosulfatokomplexe gefundenen Dialysenkoeffizienten $\lambda_{1/2}$, λ_1 und $\lambda_{11/2}$ sind praktisch konstant, zeigen also keinen Gang. Hieraus geht hervor, daß die in den 2 m-Natriumthiosulfatlösungen vorhandenen Thiosulfato-Metallionen als einheitliche Einzelteilchen gelöst sind.

Aus den für die Thiosulfato-Metallionen erhaltenen Dialysenkoeffizienten λ_x , den Dialysenkoeffizienten $\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$ des Bezugsions CrO_4^{2-} und dem Gewicht des Bezugsions $M_{\text{CrO}_4} = 118$ errechnen sich die in der Tabelle 1 angeführten Gewichte der verschiedenen Thiosulfato-Metallionen.

Tabelle 1

Thiosulfato-metallionen	λ_x	$\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$	Ionengewicht gefunden
Thiosulfato-argentaation	$0,2793 \pm 0,0009$	0,5467	442
Thiosulfato-cupraation	$0,3121 \pm 0,0010$	0,5467	354
Thiosulfato-thallaation	$0,2346 \pm 0,0028$	0,5443	624
Thiosulfato-manganoation	$0,3078 \pm 0,0014$	0,5560	386
Thiosulfato-ferroation	$0,2971 \pm 0,0018$	0,5560	406
Thiosulfato-cobaltoation	$0,3024 \pm 0,0014$	0,5560	392
Thiosulfato-nickeloation	$0,2998 \pm 0,0025$	0,5502	391
Thiosulfato-zinkoation	$0,2891 \pm 0,0008$	0,5454	413
Thiosulfato-cadmoation	$0,2759 \pm 0,0015$	0,5502	461

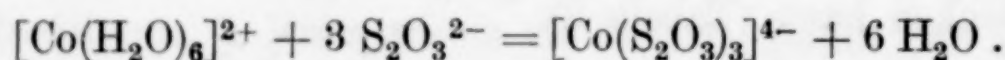
Die so gefundenen Ionengewichte setzen wir nun in Vergleich mit den Gewichten der Thiosulfato-Metallionen, wie man sie sich zusammengesetzt denken kann (Tabelle 2).

Aus der Gegenüberstellung der möglichen Ionengewichte und der aus den Dialysenkoeffizienten ermittelten Ionengewichte ergeben sich für die Thiosulfatokomplexe der einwertigen Metalle Silber, Kupfer(1) und Thallium(1) mit großer Wahrscheinlichkeit die Formulierungen

Tabelle 2

Thiosulfatoion von	Ionengewicht				
	gef.	berechnet für			
Silber	442	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	440	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	444
Kupfer(1)	354	$[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	351	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	400
Thallium(1) . . .	624	$[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	632	$[\text{Tl}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	540
Mangan(2)	386	$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	391	$[[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	387
Eisen(2)	406	$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	392	$[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	388
Kobalt(2)	392	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	395	$[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	391
Nickel	391	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	395	$[[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	391
Zink	413	$[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	402	$[[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	397
Cadmium	461	$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	448	$[[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	444

$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ als richtig, denn die für $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ und $[\text{Tl}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ zu errechnenden Ionengewichte weichen zu sehr von den gefundenen Gewichten der betreffenden Thiosulfato-Metallionen ab. Dagegen läßt sich aus der Größe der Ionengewichte allein keine Entscheidung treffen zwischen den beiden für die Thiosulfatokomplexe der zweiwertigen Zentralionen möglichen Formulierungen eines Trithiosulfato-Metallions oder eines zweischaligen komplexen Ions, eines Dithiosulfatohexaquo-Metallions. So sehr wir heute auf Grund der Kenntnis der zweischaligen Komplexverbindungen¹⁾ sowie des wahrscheinlichen Bildungsmechanismus komplexer Verbindungen²⁾ anzunehmen geneigt sind, daß es sich bei den von uns in konzentrierteren Sulfatlösungen ermittelten Sulfatokomplexen zweiwertiger Zentralionen um zweischalige komplexe Anionen des Typus $[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_2]^{2-}$ oder $[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_2]^{2-}$ handelt und nicht um zweikernige Sulfatoionen $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$, die allerdings praktisch dasselbe Ionengewicht errechnen lassen wie jene, so wenig möchten wir im Falle der Thiosulfatokomplexe mit zweiwertigen Zentralionen das Vorliegen zweischaliger komplexer Ionen mit komplexen Aquoionen als Zentralionen als wahrscheinlich ansehen. Gegen das Vorliegen zweischaliger Komplexverbindungen spricht die beträchtliche Beständigkeit dieser Verbindungen, die nur dadurch zu erklären ist, daß die Thiosulfatogruppen unter Verdrängung des Wassers der Aquokomplexe in der ersten Sphäre der Zentralionen gebunden werden:

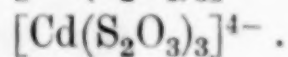
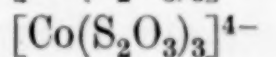
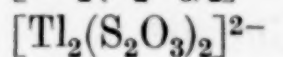
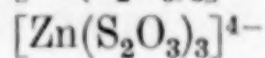
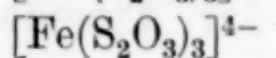
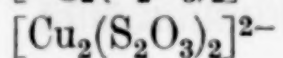
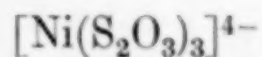
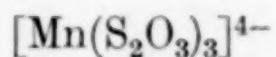
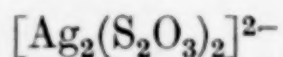


¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 253; **224** (1935), 283; **225** (1935), 33, 312, 365.

²⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 317.

Hierfür sprechen ebenfalls die starken Änderungen der Absorptionsspektren von Nickel- bzw. Kobaltsalzlösungen bei Zugabe von Thiosulfat¹⁾.

Es ergibt sich also mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, daß in wäßrigen 2 m-Natriumthiosulfatlösungen bei Zugabe von 0,1 m-Metallsalzen sich folgende komplexe Ionen bilden:



¹⁾ A. v. KISS u. M. GESZNER, Acta chemica, mineralogica et physica Szeged 1934, 124.

A. v. KISS, Acta chemica, mineralogica et physica Szeged 1935, 259.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1936.

Sechster Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie

G.-P. BAXTER (Vorsitzender), O. HÖNIGSCHMID und P. LEBEAU

Es wurden drei Änderungen in der Tabelle der Atomgewichte vorgenommen. Die Werte für Tantal und Radium wurden geändert von 181,4 und 225,97 in 180,88 bzw. 226,05. Protaktinium mit dem Atomgewicht 231 wurde in die Tabelle neu aufgenommen.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1936.